

0-772955

На правах рукописи



Козленко Денис Петрович

**Магнитное и ориентационное упорядочение
в системах с конкурирующими взаимодействиями
при высоких давлениях**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико - математических наук

Екатеринбург

2008

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Никифоров Анатолий Елеферьевич

доктор физико-математических наук, профессор
Скрябин Юрий Николаевич

доктор физико-математических наук
Курбаков Александр Иванович

Ведущая организация: Институт сверхпроводимости и физики твердого тела
Российский научный центр "Курчатовский институт"

Защита состоится 11 декабря 2008 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Уральском государственном университете им. А.М.Горького (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М.Горького.

Автореферат разослан 6 ноября 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000438953

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Н.В. Кудреватых

Общая характеристика работы**Актуальность темы**

Одной из наиболее актуальных фундаментальных проблем современной физики конденсированных сред продолжает оставаться установление взаимосвязи структурных характеристик кристалла с его физическими свойствами. При воздействии внешних условий (давления, температуры) происходят изменения атомной, электронной и магнитной структуры веществ, которые приводят к изменению их свойств - оптических, магнитных, тепловых, электрических и др. [1]. Синтез материалов с новыми свойствами, получение искусственным путем соединений, содержание которых в земной коре невелико (например, искусственное производство алмазов), изучение строения земной коры и процессов, протекающих в земных недрах, обуславливают необходимость изучения влияния высокого давления на структуру и свойства вещества.

Весьма интересным классом систем для исследований при высоких давлениях являются соединения с конкурирующими взаимодействиями, в которых в зависимости от баланса взаимодействий могут реализовываться различные типы пространственного упорядочения определенной векторной физической величины. Примерами такой величины являются атомные магнитные моменты в магнитных материалах и вектора ориентации молекулярных ионов в немагнитных молекулярно-ионных кристаллах. Соединения с магнитным и ориентационным упорядочением демонстрируют большое разнообразие физических явлений, которые интенсивно исследуются с настоящее время. Среди них – разнообразны магнитные и ориентационные фазовые переходы, переходы между диэлектрическим и металлическим состояниями, сегнетоэлектричество, пространственное зарядовое и орбитальное упорядочение, низкоразмерный магнетизм, явление геометрической магнитной фрустрации и др. По сравнению с другими экспериментальными подходами, воздействие высокого давления является прямым способом контролируемого изменения потенциальной энергии и межатомных взаимодействий в кристалле (в том числе и магнитных) за счет вариации межатомных расстояний и углов. Структурные исследования при высоких давлениях дают уникальную возможность установления механизмов фазовых переходов и других физических явлений, возникающих при изменении внешних условий, условий формирования физических свойств на микроскопическом уровне.

В настоящей работе в качестве модельных объектов для такого рода исследований были выбраны сложные магнитные оксиды марганца, интерметаллиды марганца и железа, халькогениды ртути и галогениды аммония. С одной стороны, в них реализуются многие из вышеперечисленных физических явлений. С другой стороны, они имеют важные перспективные технологические применения в различных областях промышленности (включая электронику, нанотехнологии) и фармакологию.

Перовскитоподобные магнитные оксиды марганца (манганиты) $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R – редкоземельный, A – щелочноземельный элементы) проявляют большое разнообразие упорядоченных магнитных состояний с различной симметрией и структурных модификаций в зависимости от типа R и A элементов. В этих соединениях обнаружен эффект колоссального магнетосопротивления, переход диэлектрик-металл, зарядовое и орбитальное упорядочение, магнитное и электронное фазовое расслоение [2]. Гексагональные манганиты $RMnO_3$ являются мультиферроиками с критической температурой возникновения ферроэлектричества, существенно превышающей температуру появления магнитного упорядочения. Данные соединения являются квазидвумерными антиферромагнетиками с ярко выраженными спиновыми флуктуациями вследствие треугольной геометрии расположения ионов Mn в кристаллической решетке и геометрических эффектов магнитной фрустрации [3]. Большинство ранее проведенных исследований перовскитоподобных и гексагональных манганитов при высоких давлениях было направлено на изучение макроскопических физических свойств [4,5], а детального изучения микроскопических характеристик - кристаллической и магнитной структуры, необходимых для объяснения уникальных физических свойств и механизмов происходящих в них магнитных, электронных и структурных фазовых переходов, практически не проводилось.

Интерметаллид марганца $Mn_{2-x}Cr_xSb$ при небольших концентрациях замещения атомов марганца атомами хрома является классическим примером соединения, демонстрирующего переход из ферромагнитного (ФЕМ) в антиферромагнитное (АФМ) состояние при нормальном давлении. Данное явление можно объяснить с помощью изменения знака одного из конкурирующих обменных взаимодействий при вариации структурных параметров за счет химического замещения, как было предположено Ч.Киттелем в обменно-инверсионной модели [6] для описания ФЕМ-АФМ и аналогичного ФМ-АФМ перехода (ФМ – ферромагнитное состояние). Существование ФМ-АФМ перехода при определенных условиях также было предположено для $MnAs$ [6], однако впоследствии при нормальном давлении такого перехода обнаружено не было. Приложение высокого давления является прямым методом изменения структурных параметров и исследование соединений Mn_2Sb и $MnAs$ при высоких давлениях дает возможность дополнительной проверки существующих теоретических моделей перехода ФЕМ-АФМ и ФМ-АФМ.

Интерметаллиды редкоземельных элементов и железа являются перспективными материалами для создания постоянных магнитов. Соединения R_2Fe_{17} с максимально возможной концентрацией железа проявляют довольно необычные свойства. Для них характерна высокая намагниченность насыщения, однако величина температуры Кюри существенно меньше, чем для чистого Fe и резко уменьшается при воздействии высоких давлений [7]. При химическом замещении подрешетки Fe атомами Si, Al, и др. напротив, наблюдалось заметное увеличение температуры Кюри [8]. Для качественного объяснения поведения физических свойств соединений $R_2Fe_{17-x}M_x$ ($M = Si, Al$ и др.) при химическом замещении Fe-подрешетки, изменении температуры и давления были предложены две модели – локализованных моментов и спиновых флуктуаций [9, 10]. Для проверки существующих теоретических моделей важным является изучение структурных изменений в данных соединениях и их взаимосвязи с поведением магнитных свойств.

Интересным аналогом магнитного упорядочения, наблюдающегося в соединениях, содержащих незаполненные внутренние электронные d- (f -) оболочки является ориентационное упорядочение векторов, характеризующих направление определенной оси симметрии молекулярных групп в немагнитных кристаллах с молекулярными ионами. Идеальными модельными объектами для изучения явлений, связанных с ориентационным упорядочением в водородосодержащих кристаллах с молекулярными ионами, являются галогениды аммония NH_4X и ND_4X ($X = F, Cl, Br, I$). Фазовая диаграмма галогенидов аммония представляет собой уникальное сочетание как фаз, характеризующихся динамическим ориентационным беспорядком ионов аммония (в определенном смысле аналогичных парамагнитному состоянию в магнетиках), так и фаз с различными типами ориентационного упорядочения ионов аммония, аналогичными ферромагнитному и антиферромагнитному упорядочению в магнитных материалах [11]. Это обуславливает проявление в этих соединениях богатого спектра различных явлений, присущих водородосодержащим и другим кристаллам с молекулярными ионами - ориентационных фазовых переходов при изменении температуры и давления между разупорядоченными и упорядоченными фазами, реориентационного движения ионов, возникновения либрационной моды в колебательном спектре, связанной с колебаниями ионов аммония как целого. Влияние высокого давления на структуру, динамику и реориентационные процессы в галогенидах аммония мало изучено. В рамановских исследованиях этих соединений было обнаружено существование новой фазы высокого давления при $P \sim 6-10$ ГПа [12] с неизвестной структурой.

В кристаллических соединениях с ионной химической связью, содержащих несколько типов химических элементов, элементы одного типа часто образуют первую координационную сферу в виде правильных ориентационно упорядоченных многогранников вокруг элементов другого типа. В подобных соединениях возможна реализация особого типа структурного фазового перехода, приводящего к изменению геометрии и ориентации многогранников, образованных первой координационной сферой. Интересным объектом для изучения переходов такого рода при изменении внешних условий являются халькогениды ртути HgX ($X = S, Se, Te$), которые при нормальных условиях кристаллизуются либо в

кубической структуре типа сфалерита (HgSe , HgTe) или тригональной структуре киновари (HgS) [13]. В кубической фазе ионы халькогена образуют первую координационную сферу в виде правильных тетраэдров вокруг ионов ртути, а в тригональной – искаженных октаэдров. Замещенные псевдобинарные халькогениды ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$ при нормальном давлении являются полуметаллами или немагнитными бесщелевыми полупроводниками, у которых зона проводимости практически смыкается с валентной. Исследование электрических свойств показало, что при воздействии высоких давлений в данных соединениях происходит резкий рост электросопротивления, связанный с электронным переходом в фазу широкозонного полупроводника, причем давление перехода существенно зависит от концентрации серы [14, 15]. Предполагается, что данное явление обусловлено индуцированным давлением структурным фазовым переходом, аналогичным структурному фазовому превращению при вариации химического состава соединений HgX . Однако структурных исследований фазы высокого давления не проводилось и механизмы данного фазового перехода остаются неизвестными.

Проведение структурных исследований при высоких давлениях имеет важное значение для понимания природы и механизмов, а также построения теоретических моделей вышеприведенных физических явлений в кристаллах. Наилучшим методом исследования кристаллической и магнитной структуры материалов, содержащих легкие элементы (O, H, D), а также элементы с близкими атомными номерами является нейтронная дифракция [16, 17]. Нейтронная дифракция является единственным прямым методом определения симметрии и характеристик магнитной структуры и позволяет определить структурные параметры легких элементов с существенно более высокой точностью по сравнению с дифракцией рентгеновского и синхротронного излучения.

В силу того, что источники нейтронов имеют сравнительно малые интенсивности, для нейтронографических экспериментов обычно требуются довольно большие количества образца ($V \sim 1 \text{ см}^3$). Поэтому до недавнего времени нейтронные исследования при высоких давлениях проводились в основном с использованием камер типа “поршень - цилиндр” с поддержкой, а достижимый диапазон давлений не превышал 2-3 ГПа. Такой тип камер и сейчас широко применяется в экспериментах по рассеянию нейтронов. Возможность проведения исследований с помощью метода рассеяния нейтронов при существенно больших давлениях появилась сравнительно недавно. Так, в РНЦ “Курчатовский институт” была разработана техника алмазных и сапфировых [18] наковален, применение которых позволило расширить достижимый диапазон давлений до нескольких десятков ГПа.

Для исследования конденсированных сред методом рассеяния нейтронов при высоких давлениях с помощью техники сапфировых наковален на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (ЛНФ ОИЯИ, Дубна) при участии автора был создан специализированный спектрометр ДН-12 [19], на котором и была проведена основная часть исследований, составивших основу данной диссертации. В силу высокой сложности проведение таких экспериментов возможно лишь в нескольких мировых научных центрах, в Российской Федерации такими центрами являются РНЦ КИ и Лаборатория нейтронной физики ОИЯИ.

Целью настоящей диссертационной работы являлось:

1. систематическое исследование кристаллической и магнитной структуры перовскитоподобных манганитов $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-d}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}$; $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Na}$) при высоких давлениях методом нейтронной дифракции, направленное на выявление структурных механизмов в формировании различных типов магнитного упорядочения, взаимосвязи структурных изменений с поведением макроскопических физических свойств и проверку существующих теоретических представлений;
2. исследование кристаллической и магнитной структуры гексагональных фрустрированных манганитов RMnO_3 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$) при высоких давлениях методом нейтронной дифракции, направленное на установление корреляций вариации структурных параметров с изменением магнитной структуры;
3. исследование взаимосвязи между изменениями кристаллической и магнитной структуры интерметаллидов марганца Mn_2Sb , MnAs и железа $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$) при высоких

давлениях методом нейтронной дифракции и проверка существующих теоретических моделей;

4. исследование структуры и динамики ориентационно упорядоченных и разупорядоченных фаз в галогенидах аммония ND_4X и NH_4X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), при изменении давления и температуры комплиментарными методами нейтронной дифракции, нейтронной и ЯМР спектроскопии и выявление механизмов ориентационного упорядочения;
5. исследование структурных изменений в псевдобинарных халькогенидах ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$ при высоких давлениях методом нейтронной дифракции и их взаимосвязи с наблюдаемым электронным фазовым переходом из фазы полуметалла (или бесщелевого полупроводника) в фазу широкозонного полупроводника.

Положения, выносимые на защиту:

1. Изменения типа и симметрии магнитного упорядочения и характера поляризации e_g орбиталей в перовскитоподобных манганитах $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-d}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}$; $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Na}$) при высоких давлениях и их взаимосвязь с изменением параметров кристаллической структуры.
2. Обобщенная магнитная фазовая диаграмма для гексагональных фрустрированных манганитов RMnO_3 (R – редкоземельный элемент), связывающая тип упорядоченного АФМ состояния (с симметрией Γ_1, Γ_2) и степень спиновых флуктуаций с параметром структурного искажения треугольной решетки, сформированной ионами Mn и O .
3. Спин-переориентационные магнитные фазовые переходы в интерметаллических соединениях марганца Mn_2Sb и MnAs , обусловленные изменением структурных параметров при воздействии высоких давлений.
4. Взаимосвязь между вариацией структурных параметров и изменением магнитного состояния при воздействии высоких давлений и химического замещения в интерметаллидах железа $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$).
5. Существование общего для всех галогенидов аммония характерного значения позиционного параметра дейтерия $u_{\text{cr}} = 0.153(2)$, при котором происходит фазовый переход из разупорядоченной кубической фазы в ориентационно упорядоченную кубическую фазу под давлением.
6. Определение типа симметрии и структурных параметров фазы высокого давления V галогенидов аммония.
7. Увеличение вращательного потенциального барьера при ориентационных фазовых переходах из неупорядоченной кубической фазы в упорядоченные кубические и тетрагональные фазы галогенидов аммония.
8. Различная геометрия ориентационного беспорядка в динамически разупорядоченных кубических фазах I и II галогенидов аммония.
9. Обнаружение структурного фазового перехода из кубической структуры сфалерита в тригональную структуру киновари в халькогенидах ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$ при высоких давлениях и построение его феноменологической модели. Взаимосвязь данного структурного фазового перехода с электронным фазовым переходом из фазы полуметалла (или бесщелевого полупроводника) в фазу широкозонного полупроводника.

Научная новизна

Все представленные в диссертации результаты получены впервые. Фактически они лежат в основе нового научного направления, которое заключается в систематическом одновременном исследовании кристаллической и магнитной структуры, а также при необходимости - динамики целых классов систем с конкурирующими взаимодействиями и магнитным или ориентационным упорядочением при высоких давлениях. Такой подход позволяет определить общие механизмы формирования различных магнито- и ориентационно-упорядоченных фаз и физических свойств для целых классов соединений в зависимости от вариации структурных параметров за счет воздействия высоких давлений. При участии автора разработаны новые экспериментальные методы нейтронографии, позволяющие проводить одновременное исследование изменений кристаллической и магнитной структуры кристаллов, а также динамики водородосодержащих кристаллов при

высоких давлениях на импульсных нейтронных источниках.

Впервые были обнаружены индуцированные давлением магнитные фазовые переходы ферромагнетик-антиферромагнетик в перовскитоподобных манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.25, 0.33$), $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3, 0.48$), $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, переходы с изменением симметрии антиферромагнитного состояния в $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.25$), $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$, также сопровождающиеся изменением характера поляризации e_g орбиталей ионов Mn и в некоторых случаях изменением симметрии кристаллической структуры. Выявлены структурные механизмы магнитных фазовых превращений в исследуемых перовскитоподобных манганитах, а также проведен их анализ в рамках существующих теоретических моделей. Впервые установлено, что воздействие высоких давлений приводит к усилению спиновых флуктуаций в гексагональных фрустрированных манганитах YMnO_3 и LuMnO_3 , проявляющемуся в заметном уменьшении величины упорядоченного магнитного момента, а также к спиновой переориентации в YMnO_3 . Построена обобщенная магнитная фазовая диаграмма всего класса гексагональных манганитов RMnO_3 , которая позволяет объяснить изменение магнитного состояния данных соединений при воздействии высокого давления и химического замещения в R-подрешетке за счет вариации параметра искажения треугольной решетки, сформированной ионами Mn и O. В интерметаллидах марганца Mn_2Sb и MnAs впервые обнаружены спин-переориентационные переходы при воздействии высоких давлений. Впервые исследованы структурные изменения в интерметаллидах железа $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$ ($\text{R}=\text{Y, Lu}, x = 0, 1.7$) и в рамках существующих моделей проанализирована их взаимосвязь с изменением магнитного состояния. Впервые определена структура фазы высокого давления V галогенидов аммония. Впервые установлено, что ориентационное упорядочение ионов аммония в галогенидах аммония при высоких давлениях происходит при определенном характерном значении позиционного параметра дейтерия $u_{\text{D}} \sim 0.15$, исследованы реориентационная динамика аммония и геометрия реориентационного беспорядка в различных фазах галогенидов аммония. Впервые проведено структурное исследование и построена феноменологическая модель фазового перехода сфалерит-киноварь в халькогенидах ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$.

Научная и практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты важны для развития представлений о механизмах магнитных, ориентационных фазовых переходов, переходов с изменением симметрии первой координационной сферы и их роли в формировании физических свойств исследуемых и родственных кристаллических материалов. Сложные магнитные оксиды и интерметаллиды марганца и железа и халькогениды ртути имеют перспективные технологические применения в качестве магнитных носителей для хранения информации, магниторезистивных головок для считывания информации, магнитных датчиков, постоянных магнитов, элементов полупроводниковых электронных приборов. Галогениды аммония являются модельными объектами для ряда фармакологических материалов. Полученные экспериментальные результаты могут служить основой для теоретических расчетов физических свойств данных соединений в зависимости от структурных параметров, что имеет важное значение для структурного дизайна функциональных материалов с заданными свойствами. Экспериментально установленные закономерности формирования фаз с различными типами магнитного, ориентационного упорядочения и симметрии первой координационной сферы в зависимости от варьируемых за счет воздействия высоких давлений структурных параметров могут непосредственно использоваться для эмпирического прогнозирования физических свойств перовскитоподобных и гексагональных сложных оксидов марганца, кристаллических соединений с ионами аммония и другими тетраэдрическими молекулярными группами, халькогенидов элементов II группы периодической таблицы Менделеева и родственных соединений.

Достоверность полученных результатов

Экспериментальные результаты были получены с использованием современных и апробированных на протяжении ряда лет методик, для обработки результатов также

использовались достоверные, хорошо развитые на сегодняшний день методы. Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными. Большинство публикаций по теме диссертации опубликованы в ведущих научных журналах с высокими критериями рецензирования, публикации активно цитируются другими исследователями.

Личный вклад автора

Определение направления исследований, постановка научных задач, их экспериментальная реализация, обработка, анализ и обобщение полученных результатов осуществлялись лично автором. Поликристаллические образцы для исследований были получены от В.А.Соменкова, В.И.Воронина, В.В.Щенникова, С.В.Труханова, В.М.Рыжковского, Z.Jírák, J.-G.Park. Обсуждение результатов проводилось с участием В.Л.Аксенова, А.М.Балагурова, А.В.Белушкина, В.И.Воронина, В.П.Глазкова, Б.Н.Савенко, В.А.Соменкова, В.В.Щенникова, J.-G.Park, Z.Jírák.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на Совещаниях по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Заречный, 1997; Обнинск, 1999; Гатчина, 2002; Заречный, 2004; Обнинск, 2006); на Национальных конференциях по применению рентгеновского и синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Дубна, 1997; Москва, 1999); на Конгрессах Международного союза кристаллографов (Глазго, 1999; Женева, 2002); на Европейских конференциях по рассеянию нейтронов (Будапешт, 1999; Монпелье, 2003; Лунд, 2007); на Международном семинаре "Рассеяние нейтронов при высоких давлениях" (Дубна, 1999); на Международных совещаниях "Кристаллография при высоких давлениях" (Айон, 2000; Орсе, 2001; Дубна, 2006) на Национальных конференциях "Фазовые превращения при высоких давлениях" (Черноголовка, 2000, 2002); на Европейской кристаллографической конференции (Нанси, 2000), на Европейских конференциях по высоким давлениям (Катания, 1998; Эдинбург, 2002; Карлсруэ, 2005; Прага, 2006), на Совещаниях по исследованиям на реакторе ИБР-2 (Дубна, 2002, 2003, 2005, 2006).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 51 статья в ведущих рецензируемых российских и зарубежных журналах, в том числе 38 публикаций в журналах, входящих в перечень ВАК.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и библиографии. Работа содержит 350 страниц, 155 рисунков, 41 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 316 наименований.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая ценность работы, личный вклад автора, дана информация по апробации работы и изложено краткое содержание диссертации по главам.

В **Первой главе** приводится обзор опубликованных результатов исследования перовскитоподобных и гексагональных фрустрированных сложных оксидов марганца, интерметаллидов марганца и железа, галогенидов аммония, псевдобинарных халькогенидов ртути, а также методик проведения экспериментов по рассеянию нейтронов и ядерному магнитному резонансу при высоких давлениях. Особое внимание уделено изложению основ нестандартных методик обработки экспериментальных данных, обратного метода Монте Карло и метода максимальной энтропии.

Во **Второй главе** представлено описание приборной базы, используемой для проведения экспериментов. Большинство экспериментов по исследованию кристаллической и магнитной структуры изучаемых соединений методом нейтронной дифракции, а также колебательных спектров галогенидов аммония с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов, было проведено на спектрометре ДН-12 импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) в диапазоне давлений 0-5 ГПа с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями и камер типа

“Торид” с наковальнями из карбида вольфрама. Некоторые нейтронографические эксперименты проводились на дифрактометрах Pearl/HiPr и Polaris (импульсный нейтронный источник ISIS, Лаборатория Резерфорда Апплетона, Великобритания), дифрактометре G6.1 (стационарный реактор ОРПН, Лаборатория Леона Бриллюэна, Франция) в диапазоне давлений 0 – 9 ГПа, дифрактометре ДИСК (стационарный реактор ИР-8, РНЦ “Курчатовский институт”), дифрактометре SLAD (Лаборатория нейтронных исследований, Студсвик, Швеция). Реориентационная динамика ионов аммония в галогенидах аммония изучалась с помощью импульсного ЯМР –спектрометра ($\nu = 25$ МГц) методом насыщения (Университет им. А.Мицкевича, Познань, Польша) в диапазоне давлений до 800 МПа.

В Третьей главе излагаются результаты исследования взаимосвязи между индуцированными давлением изменениями кристаллической структуры и характера магнитного упорядочения в сложных оксидах марганца, и выявлению роли эффектов орбитальной поляризации, связанных с анизотропией сжатия кристаллической решетки.

Соединения $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$ ($d = 0-0.20$). Дифракционные спектры $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, измеренные при давлениях до 7.5 ГПа и температурах 4-300 К, соответствовали ромбоэдрической кристаллической структуре симметрии $R\bar{3}c$. Из анализа экспериментальных данных по методу Ритвелда были определены значения структурных параметров. С увеличением давления наблюдается линейное уменьшение длины Mn-O связи и увеличение угла Mn-O-Mn. С понижением температуры наблюдался дополнительный магнитный вклад в дифракционные пики (0 1 2) и (1 1 0)/(1 0 4) (индексы в гексагональной установке), обусловленный ферромагнитным упорядочением магнитных моментов ионов Mn. Из анализа температурных зависимостей магнитных моментов Mn получены значения температуры Кюри $T_C = 370$ К при $P = 0$ и 395 К при $P = 5.8$ ГПа, что соответствует барическому коэффициенту $dT_C/dP = 4.3 \pm 1.1$ К/ГПа. В силу изотропности кислородных октаэдров MnO_6 , обусловленной симметрией ромбоэдрической структуры $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, статический кооперативный эффект Яна-Теллера не может реализоваться (хотя возможно присутствие динамического эффекта Яна-Теллера) и вклад электрон-фононного взаимодействия в формирование физических свойств незначителен. В этом случае, в рамках модели двойного обмена [20] значение температуры Кюри (T_C) и температуры перехода диэлектрик металл (T_{IM}) определяются зависимостью ширины зоны носителей заряда W от длины Mn-O связи l и величины угла Mn-O-Mn φ как $T_{C(IM)} \sim W \sim \cos^2 \varphi l^{3.5}$ [21]. Тогда относительное изменение температуры Кюри под давлением может быть представлено как

$$(1/T_C)(dT_C/dP) = 3.5k_{Mn-O} - 2\tan(\varphi)\varphi k_\varphi, \quad (1)$$

где $k_{Mn-O} = -(1/l_{Mn-O})(dl_{Mn-O}/dP)_T$ и $k_\varphi = (1/\varphi_0)(d\varphi/dP)$. Используя экспериментальные значения $k_{Mn-O} = 0.0020$ и $k_\varphi = 0.0010$ ГПа⁻¹, получаем $dT_C/dP = 3.12$ К/ГПа, что согласуется с экспериментальной величиной 4.28 К/ГПа.

Для анион-дефицитного соединения $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$ наблюдалось сосуществование двух кристаллических фаз – ромбоэдрической симметрии $R\bar{3}c$ (45 %) и тетрагональной симметрии $I4/mcm$ (55 %). С понижением температуры до 10 К во всем исследуемом интервале давлений не обнаружено признаков появления ФМ или АФМ состояния. Такое поведение согласуется с формированием состояния спинового стекла без дальнего магнитного порядка, существование которого ранее было обнаружено при $T < T_g \sim 50$ К в исследованиях макроскопических магнитных свойств анион-дефицитных манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$ [22].

В образце $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$ обнаружена только тетрагональная фаза (пр. гр. $I4/mcm$). С понижением температуры $T < T_g \sim 50$ К в спектрах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$ наблюдалось появление нового магнитного рефлекса (100) на $d = 5.43$ Å, при этом дополнительного вклада в ядерные пики не появлялось. Такое изменение дифракционных спектров является характерным для АФМ состояния С-типа, в котором магнитные моменты Mn формируют ферромагнитно упорядоченные цепочки, ориентированные вдоль тетрагональной оси c , направление магнитных моментов меняется на противоположное в соседних цепочках. Характерная особенность этого состояния – поляризация $d_{3z^2-r^2}$ e_g орбиталей ионов Mn. Рассчитанное значение упорядоченного магнитного момента ионов Mn составляет $\mu = 1.4(1)$ μ_B при $T = 10$ К

существенно меньше ожидаемой величины 4.1 μ_B , что указывает на наличие магнитного фазового расслоения, проявляющегося в сосуществовании наноскопических (или мезоскопических) АФМ областей с областями спинового стекла, с приблизительным соотношением объемов этих фаз 15: 85 %. Формирование состояния спинового стекла в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.85}$ связано с конкуренцией ФМ и АФМ сверхобменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ для октаэдрической и для пентаэдрической координации вблизи кислородных вакансий [22]. Появление АФМ состояния С-типа в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.80}$ может быть связано с анизотропным удлинением кислородных октаэдров вдоль оси c , вызывающим предпочтительную поляризацию $d_{3z^2-r^2}$ e_g орбиталей [23], а также преимущественным заполнением кислородными вакансиями позиций типа $\text{O}2-8(h)$ ($x, \frac{1}{2}+x, 0$), $x \sim 0.79$.

Соединения $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3-0.85$). Дифракционные спектры соединения $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, измеренные при различных давлениях и $T = 10$ К, показаны на рис. 1. Во всем исследуемом интервале давлений и температур $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ имеет орторомбическую кристаллическую структуру симметрии $Pnma$ (рис. 1 б). При нормальном давлении и $T < T_C = 267$ К в $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ наблюдалось появление магнитного вклада в интенсивность ядерных рефлексов (101)/(020) при $d_{hkl} \approx 3.85$ Å и (200)/(002)/(121) при $d_{hkl} \approx 2.70$ Å, что свидетельствовало о возникновении ферромагнитного состояния.

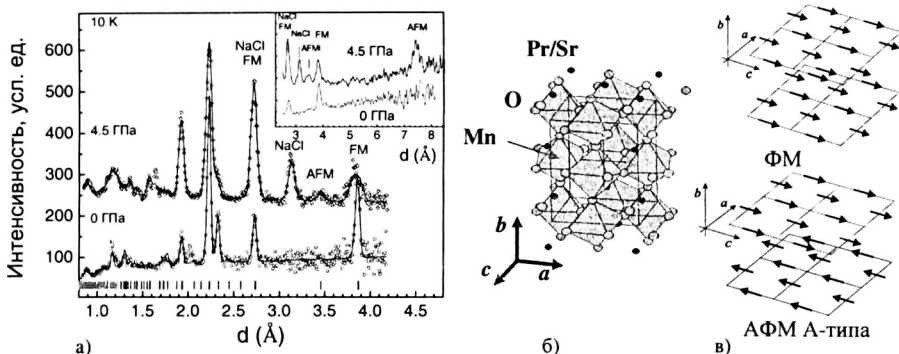


Рис. 1. а). Дифракционные спектры $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, измеренные при $P = 0$ и 4.5 ГПа, углы рассеяния $2\theta = 90^\circ$ и 45° (вставка), обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленные профили и рассчитанные положения структурных дифракционных пиков. б). Орторомбическая кристаллическая структура симметрии $Pnma$. в). ФМ (вверху) и АФМ структура А-типа (внизу) при нормальном и высоких давлениях.

При $P > 1.9$ ГПа с понижением температуры при $T < T_N \approx 155$ К наблюдалось появление новых магнитных рефлексов при $d_{hkl} \approx 7.47$ Å и 3.44 Å (рис. 1). Анализ дифракционных данных показал, что они соответствуют возникновению антиферромагнитного состояния со структурой А-типа (рис. 1 в), которое сосуществует с исходным ФМ состоянием. Магнитные моменты Mn в такой АФМ структуре ориентированы параллельно друг другу в плоскостях (ac) и меняют направление на противоположное в соседних плоскостях, перпендикулярных оси b орторомбической структуры. Наблюдаемое уменьшение упорядоченного магнитного момента Mn ФМ фазы μ_{FM} от 3.00(5) до 2.3(1) μ_B и увеличение величины μ_{AFM} для АФМ фазы А-типа с 0.9(1) до 1.1 μ_B при $T = 10$ К в диапазоне давлений 0 - 4.5 ГПа свидетельствовало об увеличении объемной доли АФМ фазы. В диапазоне давлений 0 - 4.5 ГПа происходит возрастание температуры Кюри со средним барическим коэффициентом $dT_C/dP \approx 4.2$ К/ГПа. Температура Нееля слабо меняется под давлением, $T_N = 155(5)$ К (рис. 2 а).

В орторомбической структуре симметрии $Pnma$ возможна реализация статического кооперативного эффекта Яна-Теллера, поэтому необходимо учесть вклад электрон-фононного взаимодействия в формирование ширины зоны носителей заряда. В этом случае

$T_C(T_{IM}) \sim W \sim \{\cos^2 \varphi / l^{3.5}\} \exp(-\gamma E_{JT} / \hbar \omega)$ [24], где φ и l – средние значения валентного угла Mn-O-Mn и связи Mn-O, E_{JT} – энергия связи полярона, ω – характерная частота фононных мод колебаний кислородных октаэдров, $0 < \gamma < 1$ – параметр, характеризующий силу электрон-фононного взаимодействия. С учетом значений $E_{JT} \approx 176$ мэВ и $\hbar \omega \approx 90$ мэВ [24], полагая $\gamma = 1$ можно оценить величину $(dT_C/dP) \approx 5$ К/ГПа, которая согласуется с экспериментом.

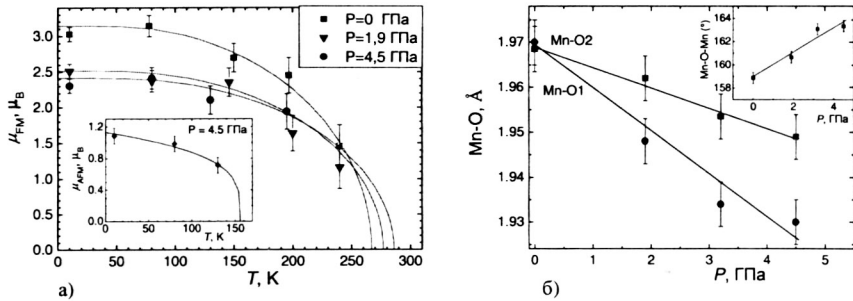


Рис. 2. а). Температурные зависимости упорядоченных магнитных моментов Mn в ФМ фазе и АФМ фазе А-типа $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ при различных давлениях. б). Зависимости длин связи Mn-O1, Mn-O2 и среднего валентного угла Mn-O-Mn в $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ от давления и их линейная интерполяция.

С увеличением давления наблюдается анизотропное сжатие кислородных октаэдров в структуре вдоль оси b . Коэффициенты линейной сжимаемости при $T = 295$ К для длины связи $l_{\text{Mn-O1}}$ вдоль оси b и усредненной длины связи в плоскости (ac) $l_{\text{Mn-O2}} = (l_{\text{Mn-O2a}} + l_{\text{Mn-O2b}})/2$ имеют значения $k_{\text{Mn-O1}} = 0.0015$ и $k_{\text{Mn-O2}} = 0.0008$ ГПа $^{-1}$, соответственно.

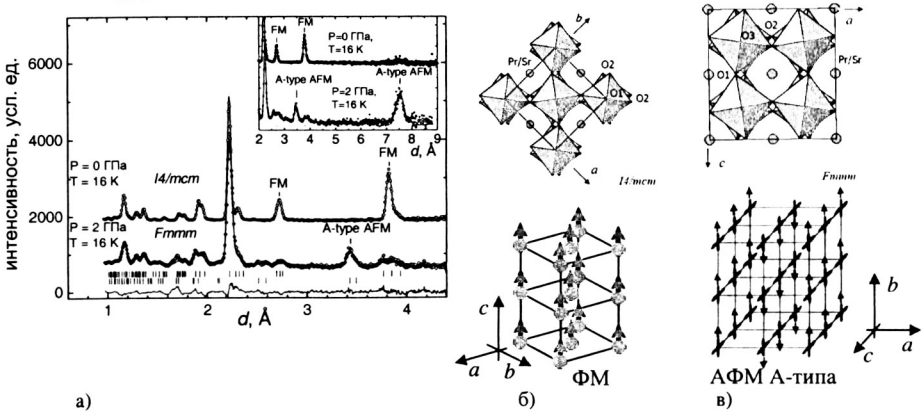


Рис. 3. а). Дифракционные спектры $\text{Pr}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$, измеренные при $P = 0$ и 2 ГПа, $T = 16$ К при углах рассеяния $2\theta = 90^\circ$ и 45.5° (вставка), обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленные профили, разностная кривая (для $P = 2$ ГПа) и расчетные положения пиков орторомбической структуры (пр. гр. $Fm\bar{m}m$, верхний ряд) и АФМ структуры А-типа (нижний ряд) фазы высокого давления. б. Тетрагональная кристаллическая структура симметрии $14/mcm$, и соответствующая ФМ структура (внизу). в. Орторомбическая структура симметрии $Fm\bar{m}m$ и соответствующая АФМ структура А-типа (внизу, показана поляризация e_g орбиталей).

Возможной причиной появления АФМ фазы А-типа в $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях может являться анизотропное одноосное сжатие кислородных октаэдров вдоль оси b . Этот эффект приводит к преимущественной поляризации e_g орбиталей ионов Mn

(предположительно, типа $d_{42,22}$) в плоскостях (ac) и вызывает уменьшение по абсолютной величине и изменение знака обменного интеграла между ближайшими соседями Mn в направлении одноосного сжатия. Эти факторы создают предпочтительные условия для формирования АФМ состояния А-типа [23].

Дифракционные спектры манганита $\text{Pr}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$, полученные при различных давлениях и $T = 16$ К, показаны на рис. 3. При нормальном давлении это соединение имеет тетрагональную кристаллическую структуру симметрии $I4/mcm$ и ферромагнитное основное состояние с температурой Кюри $T_C = 265$ К (рис. 3 б), величина магнитных моментов Mn составляет $\mu_z = 3.60(5)$ μ_B при $T = 16$ К. При $P = 2$ ГПа с понижением температуры при $T_N \approx 250$ К наблюдалось появление антиферромагнитного состояния А-типа, которое сопровождалось структурным фазовым переходом в орторомбическую кристаллическую структуру (пр. гр. $Fmmm$, рис. 3 в), о чем свидетельствовало возникновение новых магнитных рефлексов на $d_{hkl} \approx 7.47$ Å и 3.44 Å и изменения интенсивности структурных пиков в области $d_{hkl} \approx 3.86$ и 1.92 Å (рис. 3). В дифракционных спектрах манганита $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ наблюдалось существенное увеличение температуры Нееля для основного орторомбического АФМ состояния А-типа с $T_N = 175$ до ≈ 230 К, а температура Кюри $T_C = 265$ К промежуточной тетрагональной ФМ фазы слабо зависела от давления.

Дифракционные спектры манганита $\text{Pr}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$, измеренные при различных давлениях и $T = 16$ К, показаны на рис. 4 а. При нормальном давлении и $T < T_N = 215$ К наблюдалось появление АФМ состояния А-типа с орторомбической структурой симметрии $Fmmm$. При высоком давлении $P = 1.9$ ГПа и $T < T_{N1} = 125$ К в дифракционных спектрах $\text{Pr}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$ наблюдалось появление нового магнитного пика на $d_{hkl} = 5.4$ Å, и также изменение интенсивности дифракционных пиков в интервале $d_{hkl} \sim 1.8 - 2$ Å (рис. 4 а). Такой характер изменения дифракционных спектров соответствуют возникновению новой АФМ фазы С-типа (рис. 4 б) с тетрагональной кристаллической структурой симметрии $I4/mcm$, которая сосуществует с основной орторомбической АФМ фазой А-типа. Оценка отношения объемных фракций орторомбической АФМ фазы А-типа и тетрагональной АФМ фазы С-типа составляет 70:30 % при $P = 4.8$ ГПа.

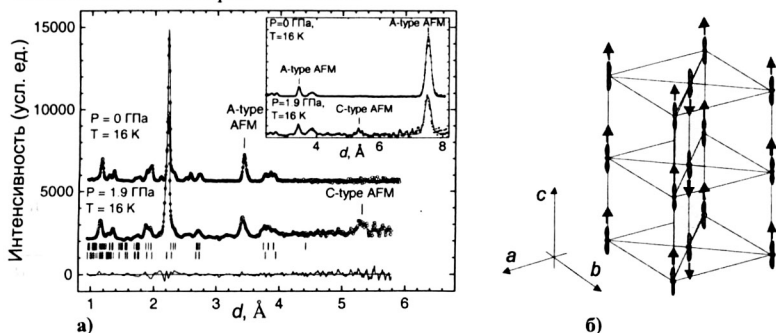


Рис. 4. а. Дифракционные спектры $\text{Pr}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$, полученные при $P = 0$ и 1.9 ГПа, $T = 16$ К при углах рассеяния $2\theta = 90^\circ$ и 45.5° (вставка), обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленные профили, разностная кривая (для $P = 1.9$ ГПа) и расчетные положения структурных пиков (верхний ряд) и магнитных (нижний ряд) пиков орторомбической АФМ фазы А-типа. б. АФМ структура С-типа и поляризация e_g орбиталей.

Соединение $\text{Pr}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{MnO}_3$ в нормальных условиях имеет идеальную кубическую структуру перовскита симметрии $Pm\bar{3}m$. При нормальном давлении с понижением температуры ниже $T_N \approx 290$ К в дифракционных спектрах наблюдалось появление АФМ фазы С-типа, которое сопровождалось фазовым переходом в тетрагональную структуру симметрии $I4/mcm$. Эта фаза остается стабильной в диапазоне давлений до 4 ГПа, и температура Нееля слабо меняется под давлением.

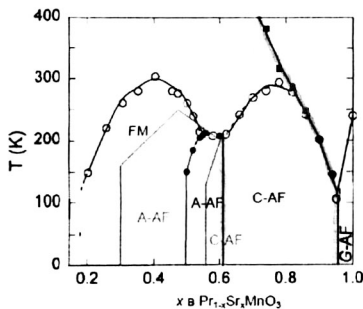


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3-0.85$). Черные и серые линии соответствуют температурам магнитного упорядочения при нормальном давлении и высоких давлениях $P \geq 2$ ГПа, соответственно.

Модификация магнитной фазовой диаграммы манганитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3-0.85$) при воздействии высоких давлений качественно проиллюстрирована на рис. 5. При давлениях $P \geq 2$ ГПа происходит значительное расширение концентрационных областей АФМ фазы А-типа (которая сосуществует с исходной ФМ фазой при $x \sim 0.3$), и АФМ фазы С-типа (которая сосуществует с исходной АФМ-фазой А-типа при $x \sim 0.56$).

Для более детального анализа наблюдаемых изменений магнитной структуры манганитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48-0.56$) при высоких давлениях можно воспользоваться теоретической фазовой диаграммой манганитов для концентраций $x > 0.5$, полученной в рамках модели двойного обмена с вырожденными орбиталями [25] при рассмотрении следующего гамильтониана для простой кубической перовскитной ячейки ($a_p \times a_p \times a_p$):

$$H = J_{AF} \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j - J_H \sum_{i, \alpha, \mu, \mu'} \vec{S}_i \cdot c_{i\alpha\mu}^\dagger \vec{\sigma}_{\mu\mu'} c_{i\alpha\mu} - \sum_{\langle ij \rangle, \mu} t_{ij}^{a\beta} c_{i\alpha\mu}^\dagger c_{j\beta\mu}. \quad (2)$$

Здесь первый член описывает сверхобменное АФМ взаимодействие между локализованными t_{2g} спинами \vec{S}_i и \vec{S}_j ионов Mn на ближайших соседних узлах i и j , второй член соответствует внутриатомному обменному взаимодействию между делокализованными e_g электронами и t_{2g} спинами и третий член описывает кинетическую энергию переноса e_g электронов в цепочках $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. Индексы $\alpha(\beta)$ соответствуют e_g орбиталям $d(3z^2-r^2)$ и $d(x^2-y^2)$, $\mu(\mu')$ – проекция спинов $+1/2$ и $-1/2$, $\vec{\sigma}_{\mu\mu'}$ – матрицы Паули, $t_{ij}^{a\beta} = \langle i | \alpha j | \beta \rangle$ – интеграл переноса e_g электронов между ближайшими соседними узлами Mn через кислородные p орбитали, $c_{i\alpha\mu}^\dagger$ – оператор рождения e_g электрона с проекцией спина μ и типом орбитали α на узле i .

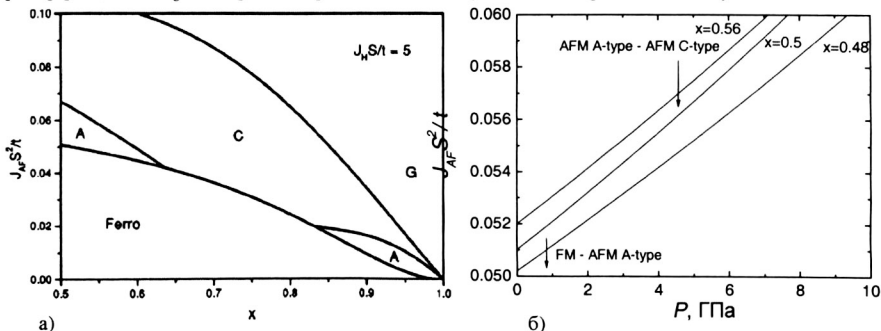


Рис. 6. а. Теоретическая фазовая диаграмма манганитов в области концентраций $x > 0.5$. б. Рассчитанные зависимости параметра $J_{AF} S^2 / t$ от давления в $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.48-0.56$).

Как видно из теоретической фазовой диаграммы (рис. 6), при увеличении параметра $J_{AF} S^2 / t$ в манганитах с $x \sim 0.5 - 0.55$ следует ожидать изменений магнитного состояния ФМ \rightarrow АФМ А-типа \rightarrow АФМ С-типа. Величины интеграла переноса $t \sim W \sim 1/l^{3.5}$ и коэффициента сверхобменного взаимодействия $J_{AF} \sim t^4 \sim 1/l^{14}$ зависят от длины связи Mn-O l [21, 24] и ее

уменьшение будет приводить к увеличению параметра $J_{AF}S^2/t \sim 1/l^{10.5}$ при воздействии высокого давления. При нормальном давлении в $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ с понижением температуры наблюдается промежуточное ФМ состояние и основное АФМ состояние А-типа, и в соответствии с модельной фазовой диаграммой (рис. 6 а), в этом случае начальное значение $(J_{AF}S^2/t)_0 \approx 0.051$. Начальные значения этого параметра для других значений x и его зависимость от давления можно определить на основе полученных по дифракционным данным барических зависимостей длин связи Mn-O и выражения $J_{AF}S^2/t = (J_{AF}S^2/t)_0 (l_0/l(P))^{10.5}$. Рассчитанные с помощью теоретической фазовой диаграммы значения давления перехода ФМ-АФМ А-типа, $P \approx 0.9$ ГПа для $\text{Pr}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ и перехода АФМ А-типа – АФМ С-типа, $P \approx 4.7$ ГПа для $\text{Pr}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{MnO}_3$, качественно согласуются с экспериментальными данными. Для $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ начальное значение $(J_{AF}S^2/t)_0 = 0.051$ лежит на границе областей ФМ состояния и АФМ состояния А-типа, и увеличение этого параметра под давлением приводит к подавлению промежуточной ФМ фазы.

Соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.25 - 0.85$). Поведение кристаллической и магнитной структуры соединений $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ аналогично ранее рассмотренному случаю $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. При давлениях $P > 1.5$ ГПа наблюдалось появление АФМ фазы А-типа, сосуществующей с исходной ФМ фазой. В $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ ($T_C = 240$ К при $P = 0$) с увеличением давления наблюдалось почти линейное возрастание T_C с величиной $dT_C/dP \approx 12$ К/ГПа. Температура Нееля слабо меняется под давлением, $T_N \approx 150$ К. В соответствии с выражением $T_{C(\text{IM})} \sim W \sim W_0 \exp(-\gamma E_{JT}/\hbar\omega)$ с учетом известных из литературы барических изменений E_{JT} и $\hbar\omega$ и полагая $\gamma = 1$, можно оценить значение $(dT_C/dP)_{\text{calc}} \approx 16$ К/ГПа, близкое к экспериментальному $dT_C/dP \approx 12$ К/ГПа.

Дифракционные спектры $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, измеренные при давлениях до 6 ГПа в диапазоне температур 4 – 300 К, соответствовали орторомбической кристаллической структуре симметрии пр. гр. $Pnma$. При температурах $T < T_N \approx 195$ К (при нагреве от $T = 4$ К) наблюдалось появление магнитных рефлексов $(0\ 1\ 1/2)$, $(1/2\ 1\ 1/2)$ и $(1\ 1\ 1/2)$, характерных для АФМ структуры СЕ-типа с зарядовым упорядочением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , формирующих две магнитные подрешетки с векторами распространения $q_1 = (0\ 0\ 1/2)$ и $q_2 = (1/2\ 0\ 1/2)$, а также упорядочением $d_{3x2,2}$ и $d_{3y2,2}$ e_g орбиталей. Под давлением происходит увеличение температуры Нееля с барическим коэффициентом $dT_N/dP = 4(1)$ К/ГПа, определенным по температурным зависимостям упорядоченных магнитных моментов ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Наблюдаемое увеличение T_N может быть следствием увеличения отношения параметров J_{AF}/t (их смысл обсуждался выше).

Участки дифракционных спектров $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$, полученные при различных давлениях и температурах на спектрометре ДН-12, представлены на рис. 7. При комнатной температуре во всем исследуемом интервале давлений 0 - 5 ГПа атомная структура этого соединения сохраняет исходную орторомбическую симметрию пр. гр. $Pnma$. При нормальном давлении и $T < T_N = 150$ К в $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ наблюдалось появление магнитных рефлексов $(2/3\ 1\ 1/2)$ при $d_{hkl} \approx 4.94$ Å и $(1/3\ 1\ 1/2)$ при $d_{hkl} \approx 5.79$ Å (рис. 7), характерных для АФМ состояния с вектором распространения $k_{2/3} = (1/3\ 0\ 1/2)$ (рис. 7 а), а также рефлекса $(1/2\ 1\ 1/2)$ при $d_{hkl} \approx 5.34$ Å, характерного для АФМ состояния С-типа (рис. 7 а). Значения упорядоченных магнитных моментов для АФМ фазы с вектором распространения $k_{2/3}$ и АФМ фазы С-типа при нормальном давлении и $T = 10$ К примерно одинаковы, $\mu_{\text{AFM}} \approx 1.1(1)$ μ_B , что свидетельствует о сравнимых объемных долях этих фаз.

С повышением давления при $P \geq 2.3$ ГПа наблюдалось исчезновение магнитных рефлексов АФМ фазы с вектором распространения $k_{2/3}$ и увеличение интенсивности магнитного рефлекса АФМ фазы С-типа (рис. 7 б), что свидетельствовало о полном подавлении АФМ фазы с вектором распространения $k_{2/3}$. Величина упорядоченных магнитных моментов ионов Mn для АФМ фазы С-типа составляет $\mu_{\text{AFM}} \approx 2.2(1)$ μ_B в диапазоне давлений 2.3-5 ГПа при $T = 10$ К. Анализ температурных зависимостей магнитных моментов показал, что температура Нееля для этой фазы увеличивается от 150 до 200 К с увеличением давления до 5 ГПа.

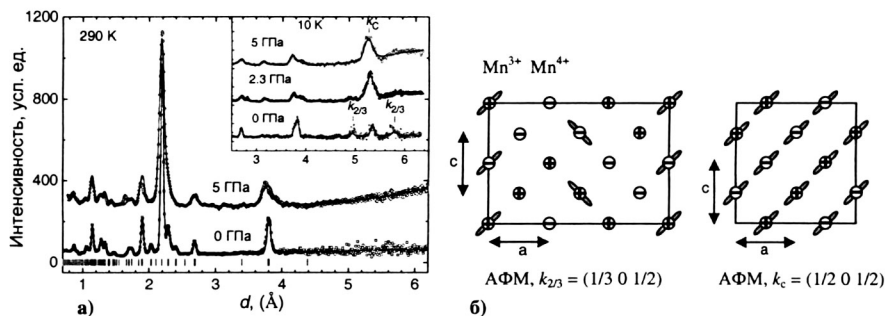


Рис. 7. а). Дифракционные спектры $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, измеренные при различных давлениях и температурах $T = 290$ и 10 К (вставка), обработанные по методу Ритвелда. Показаны экспериментальные точки, вычисленные профили и рассчитанные положения структурных дифракционных пиков. Также отмечены наиболее интенсивные магнитные пики для АФМ структур с векторами распространения $k_{2/3} = (1/3 \ 0 \ 1/2)$ и $k_c = (1/2 \ 0 \ 1/2)$. б). Слева: АФМ структура с вектором распространения $k_{2/3} = (1/3 \ 0 \ 1/2)$. Также показана поляризация d_{3x2-r^2} и d_{3z2-r^2} орбиталей подрешетки ионов Mn^{3+} . Справа: АФМ структура С-типа с вектором распространения $k_c = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ и соответствующий характер поляризации d_{3x2-r^2} e_g орбиталей. Знаки $+$, $-$ соответствуют относительной ориентации магнитных моментов Мп в плоскостях (ac) . В соседних плоскостях (ac) направление моментов меняется на противоположное.

Дифракционные спектры $\text{La}_{0.15}\text{Ca}_{0.85}\text{MnO}_3$, полученные при давлениях до 5 ГПа и температурах $10 - 300$ К соответствовали орторомбической кристаллической структуре симметрии пр. гр. $Pnma$. При нормальном давлении и $T < T_{N1} = 130$ К наблюдалось появление магнитного рефлекса $(1/2 \ 1 \ 1/2)$ при $d_{hkl} \approx 5.34$ Å, характерного для АФМ состояния С-типа (рис. 7 б), а при $T < T_{N2} = 100$ К также появился магнитный рефлекс $(0 \ 1 \ 1)$ при $d_{hkl} \approx 4.33$ Å, характерный для АФМ состояния G-типа, в котором магнитные моменты ближайших ионов Мп имеют АФМ упорядочение вдоль кристаллографических осей a , b , c . Значения упорядоченных магнитных моментов для сосуществующих АФМ фаз С- и G-типов при нормальном давлении и $T = 10$ К имеют близкие значения $\mu_{\text{AFM-C}} \approx 1.6(1)$ мВ и $\mu_{\text{AFM-G}} \approx 1.5(1)$ мВ, что свидетельствует о сравнимых объемах долей этих фаз. Температуры Нееля для АФМ фаз С- и G-типов слабо зависят от давления и их изменение не превышает точность определения, $T_{N1} \approx 130(5)$ и $T_{N2} \approx 100(5)$ К.

Модификация магнитной фазовой диаграммы манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.25-0.85$) при воздействии высоких давлений качественно проиллюстрирована на рис. 8.

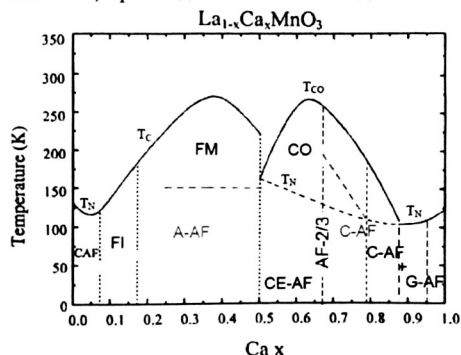


Рис. 8. Магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.25-0.85$). Черные и серые линии соответствуют температурам магнитного упорядочения при нормальном давлении и высоких давлениях $P \geq 2$ ГПа, соответственно.

Существенные изменения при $P \geq 2$ ГПа наблюдаются для концентраций $x \sim 0.25-0.33$, где появляется область АФМ фазы А-типа (которая сосуществует с исходной ФМ фазой) и $x \sim 0.67-0.85$, где происходит расширение области АФМ фазы С-типа (сосуществующей с АФМ

фазой G-типа при $x \sim 0.85$). Возможной причиной появления АФМ фазы А-типа под давлением для $x \sim 0.3$ может являться анизотропное одноосное сжатие кислородных октаэдров, как отмечалось ранее для $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Изменений характера поляризации d_{3z2-r^2} (d_{3x2-r^2}) e_g орбиталей в магнитных АФМ структурах СЕ- и С-типа соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5-0.85$), расположенных в плоскостях (*ac*), при наблюдаемом анизотропном сжатии кислородных октаэдров вдоль оси *b* не ожидается, что объясняет их стабильность при высоких давлениях. В АФМ структуре $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ с вектором распространения $k_{2/3} = (1/3 \ 0 \ 1/2)$ наблюдается фрустрация магнитных взаимодействий $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$, имеющих ожидаемый АФМ характер вдоль оси *b* и нетипичный ФМ характер в плоскостях (*ac*). Снятие фрустрации магнитных взаимодействий за счет изменения характера поляризации e_g орбиталей на Mn^{3+} подрешетке может быть причиной подавления этого АФМ состояния под давлением. В АФМ структуре G-типа доминирующими являются изотропные сверхобменные взаимодействия $\text{Mn}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$, что обуславливает ее стабильность под давлением.

Соединения $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1$). Дифракционные спектры $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, измеренные при давлениях до 4 ГПа при комнатной температуре, соответствовали орторомбической кристаллической структуре симметрии пр. гр. *Pnma*. При нормальном давлении и температурах $T < T_N \sim 150$ К наблюдалось появление магнитных рефлексов $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ и $(1 \ 0 \ 1/2)$, характерных для АФМ структуры псевдо СЕ-типа с зарядовым упорядочением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , формирующих две магнитные подрешетки с векторами распространения $q_1 = (0 \ 0 \ 1/2)$ и $q_2 = (1/2 \ 0 \ 1/2)$. Данная АФМ структура имеет симметрию, аналогичную АФМ структуре СЕ-типа. Различия связаны с ориентацией магнитных моментов Мп – вдоль оси *b* в АФМ структуре псевдо СЕ-типа (в АФМ структуре СЕ-типа они расположены в плоскости (*ac*)) и более сложным характером поляризации e_g орбиталей - $(d_{3y2-r^2} + d_{3x2-r^2})/\sqrt{2}$ (в АФМ структуре СЕ-типа - d_{3x2-r^2}/d_{3y2-r^2}). При давлении $P = 2.2$ ГПа в области температур $T \leq T_{N1} \approx 150$ К в дифракционных спектрах обнаружено полное исчезновение магнитного рефлекса $(1 \ 0 \ 1/2)$, смещение и перераспределение интенсивности магнитных рефлексов в областях $d_{hkl} = 3.4\text{-}3.6$ и $7.5\text{-}7.7$ Å. Анализ дифракционных данных показал, что такие изменения соответствуют появлению АФМ фазы А-типа (рис. 1 в), аналогичного обнаруженному при высоких давлениях в соединениях $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.25\text{-}0.33$). Рассчитанные значения магнитных моментов ионов Мп для этой фазы составляют $\mu_{\text{АФМ}} = 2.1(1)$ μ_B при $P = 4$ ГПа и $T = 16$ К.

В исследовании электросопротивления $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при $P > 0.5$ ГПа наблюдался переход диэлектрик-металл с большим барическим коэффициентом dT_{IM}/dP [4]. Определенная в этой работе величина $T_{\text{IM}} \approx 120$ К при максимальном давлении $P = 1.5$ ГПа близка к полученной в настоящей работе $T_N = 150$ К при $P = 2.2$ ГПа, что говорит о взаимосвязи перехода диэлектрик-металл и магнитного фазового перехода в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Поведение кристаллической и магнитной структуры соединения $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ при высоких давлениях аналогично $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.25, 0.33$).

Соединения $\text{Pr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.25$). При нормальном давлении $\text{Pr}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ имеет орторомбическую кристаллическую структуру симметрии *Pnma* и основное АФМ состояние псевдо-СЕ типа с $T_N \sim 175$ К. При давлении $P \geq 2.8$ ГПа в дифракционных спектрах наблюдалось подавление исходного АФМ состояния псевдо-СЕ типа и появление АФМ состояния А-типа ($T_N \approx 155$ К) и ФМ состояния ($T_C \approx 175$ К), сосуществующих друг с другом. Рассчитанные значения упорядоченных магнитных моментов ионов Мп составили $\mu_{\text{АФМ}} = 1.8(1)$ μ_B и $\mu_{\text{ФМ}} = 1.5(1)$ μ_B при $P = 2.8$ ГПа и $T = 16$ К. В $\text{Pr}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ при комнатной температуре также наблюдается анизотропное одноосное сжатие кислородных октаэдров вдоль оси *b* орторомбической структуры, которое по-видимому является основной причиной подавления АФМ фазы псевдо-СЕ типа и появления АФМ фазы А-типа.

В соединении $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ при воздействии высоких давлений также наблюдалось подавление исходной АФМ фазы псевдо-СЕ типа и появление АФМ фазы А-типа. Однако в отличие от АФМ фазы А-типа соединений $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{La, Pr, A}=\text{Sr, Ca, Na, } x=0.25\text{-}0.33, y=0\text{-}0.1$), для которой магнитные моменты ионов Мп расположены в плоскости (*ac*), в

АФМ фазе А-типа $\text{P}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ магнитные моменты Mn ориентированы ориентированы под углом 27° по отношению к оси b , их проекции на плоскость (ac) и ось b составляют $\mu_{xz} = 0.6(1)$ и $\mu_y = 1.1(1) \mu_B$, соответственно

Гексагональные фрустрированные манганиты RMnO_3 ($R=\text{Y, Lu}$). Дифракционные спектры YMnO_3 , полученные при различных давлениях и температурах приведены на рис. 9. Они соответствуют кристаллической структуре гексагональной симметрии пр. гр. $P6_3cm$.

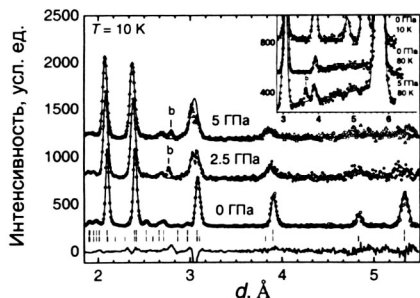


Рис. 9. Дифракционные спектры YMnO_3 , измеренные при давлениях $P = 0, 2.5$ и 5 ГПа при температурах $T = 295, 10$ и 80 К под углами рассеяния $2\theta = 90^\circ$ и 45.5° (вставка) и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленные профили и разностная кривая для $P = 5$ ГПа, 290 К (вверху) и 10 К (внизу). Штрихами указаны рассчитанные положения структурных (верхний ряд) и магнитных дифракционных пиков (нижний ряд). Дифракционный пик от камеры высокого давления отмечен буквой "b".

При нормальном давлении и температурах ниже $T_N = 70$ К наблюдалось появление магнитных рефлексов (100) при $d_{hkl} = 5.31 \text{ \AA}$, (101) при $d_{hkl} = 4.82 \text{ \AA}$, и магнитного вклада в ядерный рефлекс (102) на $d_{hkl} = 3.88 \text{ \AA}$. Лучшее согласие с экспериментальными данными было получено для модели антиферромагнитной структуры с симметрией неприводимого представления Γ_1 (рис. 10). При $T \sim T_N$ наблюдалось заметное диффузное рассеяние в интервале межплоскостных расстояний $4 < d_{hkl} < 6 \text{ \AA}$ (рис. 9), обусловленное эффектами геометрической магнитной фрустрации, характерной для треугольных АФМ конфигураций. Магнитное состояние YMnO_3 вблизи T_N может рассматриваться как спиновая жидкость с сильными магнитными флуктуациями, а при температурах ниже T_N остаточные области спиновой жидкости сосуществуют с упорядоченным АФМ состоянием [26].

При давлении $P = 2.5$ ГПа и температурах $T < T_N$ наблюдается уменьшение и относительное изменение интенсивностей магнитных пиков (рис. 10), что обусловлено спиновой переориентацией магнитных моментов Mn в (ab) плоскости. Угол φ между направлением магнитного момента Mn и кристаллографической осью a изменяется с 90° (при $P = 0$) до 41° ($P = 5$ ГПа), при этом симметрия АФМ структуры может быть описана комбинацией неприводимых представлений $\Gamma_1 + \Gamma_2$ (рис. 10), допускающей произвольные значения угла φ между 90° и 0° . В интервале давлений $0 - 5$ ГПа происходит уменьшение величины упорядоченного магнитного момента Mn с $3.27(3)$ до $1.52(9) \mu_B$ и наблюдается увеличение диффузного рассеяния в интервале межплоскостных расстояний $4 < d_{hkl} < 6 \text{ \AA}$. Оба эффекта указывают на увеличение объемной доли фазы спиновой жидкости под давлением.

В LuMnO_3 при нормальном давлении и температурах ниже $T_N = 90$ К наблюдалось появление магнитных рефлексов (101) на $d_{hkl} = 4.82 \text{ \AA}$, и магнитного вклада в ядерный рефлекс (102) на $d_{hkl} = 3.88 \text{ \AA}$. Лучшее согласие с экспериментальными данными было получено для модели антиферромагнитной структуры симметрии неприводимого представления Γ_2 . Изменений симметрии АФМ состояния при воздействии высоких давлений не наблюдалось, однако величина упорядоченного магнитного момента ионов Mn при $T = 10$ К существенно уменьшается с $2.48(5) \mu_B$ при $P = 0$ до $1.98(8) \mu_B$ при $P = 6$ ГПа, что указывает на увеличение объемной доли фазы спиновой жидкости под давлением.

В гексагональной структуре пр. гр. $P6_3cm$ соединений RMnO_3 ионы Mn и O формируют бипирамиды MnO_6 , содержащие четыре неэквивалентные связи Mn-O, Mn-O1 и Mn-O2 ориентированы вдоль кристаллографической оси c , Mn-O3 и две связи Mn-O4 располагаются в плоскости (ab) . При увеличении давления происходит уменьшение неэквивалентных связей Mn-O в YMnO_3 и LuMnO_3 с несколькими разными коэффициентами линейной сжимаемости, характерные значения которых составляют $k_{\text{Mn-O}} \approx 0.001 - 0.005 \text{ ГПа}^{-1}$.

В гексагональных манганитах RMnO_3 доминирующими являются внутрислоистые $\approx 120^\circ$ -ные сверхобменные взаимодействия Mn-O3-Mn и Mn-O4-Mn [26]. Из-за различия величин длин связей Mn-O3 и Mn-O4 и углов Mn-O3-Mn и Mn-O4-Mn сила этих взаимодействий различна, что ведет к частичному подавлению эффектов геометрической магнитной фрустрации. Искажение треугольной решетки можно описать с помощью параметра $s = (l_{\text{Mn-O4}} - l_{\text{Mn-O3}}) / (l_{\text{Mn-O4}} + l_{\text{Mn-O3}})$, где $l_{\text{Mn-O3}}$ и $l_{\text{Mn-O4}}$ – длины связей Mn-O3 и Mn-O4 . На рис.10 показана зависимость s от ионного радиуса R катиона, рассчитанная по настоящим и литературным нейтронографическим и рентгенографическим данным. Как видно, между величиной параметра искажения s и типом симметрии АФМ состояния существует прямая взаимосвязь, что позволяет построить обобщенную магнитную фазовую диаграмму.

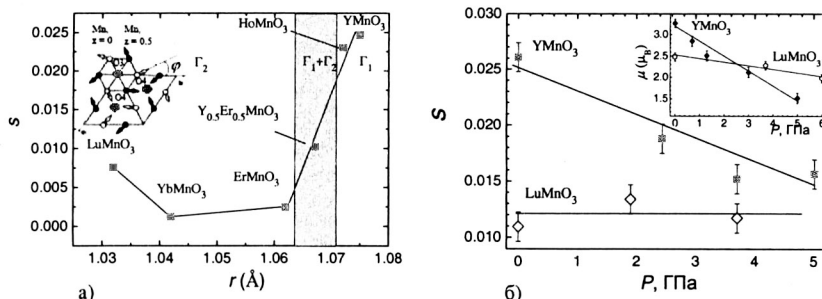


Рис. 10. а). Обобщенная магнитная фазовая диаграмма гексагональных манганитов RMnO_3 и схематическое изображение магнитной структуры (вставка). б). Зависимости параметра искажения треугольной решетки, сформированной ионами Mn и O и упорядоченного магнитного момента ионов Mn при $T = 10 \text{ K}$ (вставка) от давления в YMnO_3 и LuMnO_3 .

Для треугольного АФМ состояния симметрии Γ_1 , наблюдаемого при нормальном давлении в YMnO_3 , характерная величина параметра искажения имеет достаточно большое значение $s \sim 0.025$. В то же время для треугольного АФМ состояния симметрии Γ_2 , наблюдаемого в ErMnO_3 , YbMnO_3 и LuMnO_3 , характерная величина параметра искажения в несколько раз меньше, $s \sim 0.001-0.01$. Уменьшение ионного радиуса и объема элементарной ячейки за счет химического замещения в соединении $\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{MnO}_3$ приводит к уменьшению параметра s и плавному изменению симметрии АФМ состояния от Γ_1 к Γ_2 . В YMnO_3 под давлением наблюдается уменьшение s от 0.025 до 0.016 (5 ГПа) (рис. 10), что приводит к изменению симметрии АФМ состояния от Γ_1 к $\Gamma_1 + \Gamma_2$. Для LuMnO_3 величина $s \approx 0.010$ почти не изменяется под давлением, что обуславливает стабильность АФМ состояния с симметрией Γ_2 (рис. 10). Зависимости упорядоченного магнитного момента в YMnO_3 и LuMnO_3 от давления также коррелируют с поведением параметра искажения s (рис. 10 б). В YMnO_3 происходит заметное уменьшение величины s под давлением, обуславливающее симметризацию треугольной решетки и усиление эффектов фрустрации, что проявляется в значительном уменьшении упорядоченного магнитного момента под давлением. В LuMnO_3 величина s слабо зависит от давления, что проявляется в значительно меньшем относительном изменении упорядоченного магнитного момента по сравнению с YMnO_3 .

В Четвертой главе представлены результаты исследования воздействия высоких давлений на кристаллическую и магнитную структуру интерметаллидов марганца и железа.

Участки дифракционных спектров **антимонида марганца Mn_2Sb** полученных при давлениях 0 и 2.8 ГПа и $T = 295 \text{ K}$, показаны на рис. 11 а. Во всем исследуемом диапазоне давлений до 5 ГПа они соответствуют тетрагональной кристаллической структуре симметрии $P4/nmm$ (рис. 11 б). При нормальном давлении также наблюдался дополнительный магнитный вклад в ядерные рефлексы (110) и (001), обусловленный ферромагнитным (ФЕМ) упорядочением магнитных моментов в двух неэквивалентных подрешетках, сформированных атомами Mn , расположенными в позициях I – 2(a) (0,0,0) и II – 2(c) (0, 1/2, z_I) (рис. 11 б),

возникающим при $T < T_C = 550$ К [6]. Магнитные моменты в подрешетках I и II ориентированы противоположно друг другу и направлены вдоль оси c , их значения при $T = 295$ К составляют $\mu_{Mn-I} = 1.5(1)$ и $\mu_{Mn-II} = 2.7(1)$ μ_B .

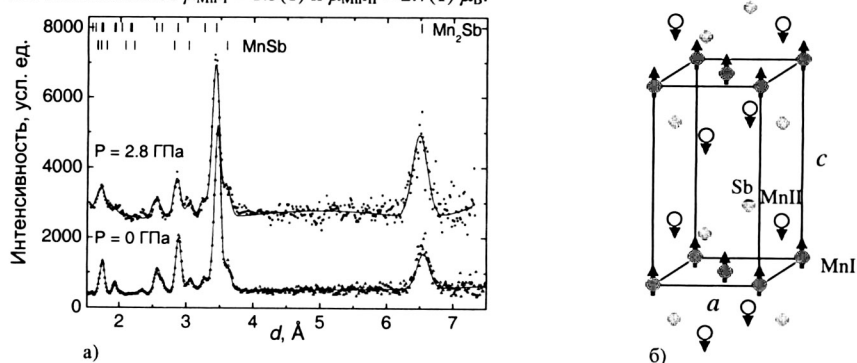


Рис. 11. а). Дифракционные спектры Mn_2Sb , измеренные на спектрометре ДН-12 при давлениях 0 и 2.8 ГПа. Показаны экспериментальные точки, вычисленные профили и рассчитанные положения дифракционных пиков для Mn_2Sb и примесной фазы $MnSb$, в небольшом количестве обнаруженной в образце. б). Кристаллическая и ферримагнитная структура Mn_2Sb .

При давлении $P = 2.8$ ГПа происходит существенное относительное изменение интенсивностей рефлексов (110) и (001) с магнитным вкладом (рис. 11), однако появления дополнительных сверхструктурных магнитных рефлексов не обнаружено. Это обусловлено спиновой переориентацией магнитных моментов Mn, угол φ между направлением которых и осью c для подрешетки I (и соответствующий угол $180-\varphi$ для подрешетки II) меняется от 0° до $40(1)^\circ$. При этом тип симметрии ФЕМ структуры Mn_2Sb остается неизменным, величины магнитных моментов также почти не зависят от давления. С последующим повышением давления до 5.3 ГПа дальнейшей спиновой переориентации в спектрах не обнаружено.

Интересно отметить, что при уменьшении объема элементарной ячейки за счет химического замещения атомов Mn атомами Cr в соединениях $Mn_{2-x}Cr_xSb$ возникает переход ферримагнетик-антиферромагнетик для сравнительно небольших концентраций хрома $0.02 < x < 0.25$. Этот переход в феноменологической обменно-инверсионной модели Киттеля [6] связывается с изменением знака обменного взаимодействия между следующими за ближайшими соседями MnII-MnII ($d = 3.72$ Å) при уменьшении параметра решетки c до критического значения c_0 . В $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$ температура ФЕМ-АФМ перехода $T_{AF} \approx 300$ К сравнима с комнатной, и значение $c_0 = 6.51$ Å. В Mn_2Sb уменьшение параметра решетки c до $c_0 = 6.51$ Å достигается при $P = 4$ ГПа, однако симметрия магнитной структуры остается неизменной по крайней мере при давлениях до 5 ГПа. Анализ дифракционных данных показал, что при увеличении давления до 5 ГПа в Mn_2Sb происходит уменьшение межатомных расстояний между ближайшими соседями MnI-MnI с 2.88 до 2.85 Å и MnI-MnII с 2.93 до 2.76 Å, однако за счет изменения структурного параметра z_1 позиции MnII расстояние между следующими за ближайшими соседями MnII-MnII увеличивается с 3.72 до 3.95 Å. Следовательно, разное поведение магнитной структуры Mn_2Sb и $Mn_{2-x}Cr_xSb$ при воздействии высокого давления и химическом замещении может быть связано с противоположным характером изменения расстояния MnII-MnII, определяющего силу обменного взаимодействия между следующими за ближайшими соседями.

Наблюдаемый спин-переориентационный переход в Mn_2Sb под давлением при комнатной температуре может являться следствием изменения констант магнитокристаллической анизотропии, величины которых зависят от магнитных диполь-дипольных взаимодействий и эффектов кристаллического поля, сила которых определяется межатомными расстояниями, варьируемыми при воздействии давления.

В арсениде марганца MnAs с повышением давления при комнатной температуре наблюдается переход из гексагональной кристаллической структуры типа NiAs симметрии $P6_3/mmc$ в орторомбическую структуру типа MnP симметрии $Pnma$, в соответствии с результатами предыдущих работ, давление перехода составляет $P_{tr} = 0.45$ ГПа [27]. Участки дифракционных спектров орторомбической фазы MnAs, измеренные при $P = 38$ ГПа и $T = 295$ и 15 К, показаны на рис. 12. Спектр, измеренный при $P = 3.8$ ГПа и комнатной температуре, соответствует ферромагнитной орторомбической фазе MnAs, величина упорядоченного магнитного момента Mn составляет $\mu_{FM} = 2.3(1)$ мБ.

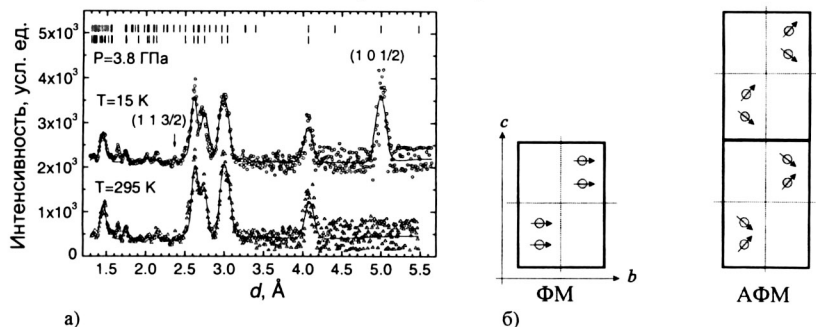


Рис. 12. а). Фрагменты дифракционных спектров MnAs, измеренных по методу времени пролета на спектрометре ДН-12 при $P = 3.8$ ГПа, $T = 295$ и 15 К, угол рассеяния $2\theta = 90^\circ$. Показаны экспериментальные точки, профили, рассчитанные по методу Ритвельда и расчетные положения дифракционных пиков (вверху), соответствующие атомной и магнитной структуре. б). Магнитные структуры высокотемпературной (слева) и низкотемпературной (справа) орторомбических модификаций MnAs при высоких давлениях.

При $P = 3.8$ ГПа с понижением температуры при $T < T \approx 110$ К наблюдалось появление дополнительных сверхструктурных магнитных рефлексов при $d_{hkl} = 4.99$ и 2.35 Å (рис. 12), соответствующих магнитной элементарной ячейке с параметрами a , b , $2c$ и вектору распространения $k_{AFM} = (0, 0, 1/2)$. Положение атомов марганца в такой ячейке может быть описано пространственной группой $P2_1/c$, где атомы Mn занимают позиции $4(e)_1 (x_1, y_1, z_1)$ и $4(e)_2 (x_2, y_2, z_2)$; $x_2 = 1/2 + x_1$, $y_1 = y_2 = 1/4$, $z_2 = 1/4 - z_1$. Рассмотрение 4 возможных для этого случая цветных шубниковских групп симметрии [17] дает наилучшее согласие с дифракционными данными было получено для модели магнитной структуры $P2_1/c$ (рис. 12 б), в которой магнитные моменты Mn имеют ФМ компоненту вдоль оси b и АФМ компоненту вдоль оси c , $\mu_{FM} = 1.9(1)$ мБ и $\mu_{AFM} = 2.2(1)$ мБ при $T = 15$ К.

При нормальном давлении в ферромагнитной гексагональной структуре MnAs с температурой Кюри $T_C = 318$ К атомы Mn образуют слои, перпендикулярные оси a . Магнитные обменные взаимодействия между ближайшими соседями Mn на расстоянии 2.85 Å в близлежащих слоях являются доминирующими, а взаимодействия между следующими за ближайшими атомами Mn, расположенными внутри слоев на расстоянии около 3.7 Å, заметно слабее. Структурные изменения в результате перехода из гексагональной в орторомбическую фазу слабо сказываются на расстоянии между ближайшими соседями Mn, которое составляет около 2.81 Å при $P = 3.8$ ГПа, а расстояния между следующими за ближайшими соседями Mn в слоях существенно изменяются и составляют около 2.98 , 3.39 и 4.43 Å при $P = 3.8$ ГПа. Первые два значения значительно меньше по сравнению с величиной 3.7 Å. Таким образом, наблюдаемый магнитный фазовый переход типа ФМ-АФМ можно объяснить в рамках модели Киттеля за счет изменения знака обменного взаимодействия между следующими за ближайшими соседями Mn при сжатии.

Интерметаллиды железа $R_2Fe_{17-x}Si_x$ ($R = Lu, Y$; $x = 0, 1.7$)

Участки нейтронных дифракционных спектров Lu_2Fe_{17} , измеренных при различных

давлениях и комнатной температуре, показаны на рис. 13. Спектры $Y_2Fe_{15.3}Si_{1.7}$ имеют примерно такой же вид. Во всем исследуемом диапазоне давлений Lu_2Fe_{17} и $Y_2Fe_{15.3}Si_{1.7}$ имеют разупорядоченную гексагональную структуру типа Th_2Ni_{17} (пр. гр. $P6_3/mmc$), рис. 13 б.

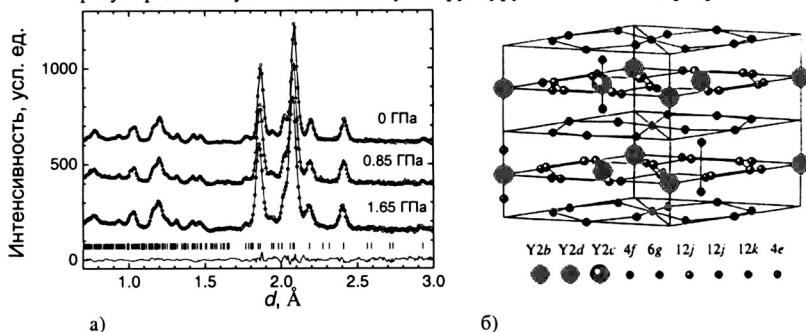


Рис. 13. а). Участки дифракционных спектров Lu_2Fe_{17} , измеренных при $P = 0, 0.85, 1.65$ ГПа и комнатной температуре, обработанных по методу Ритвелда. Показаны экспериментальные точки, вычисленные профили, разностная кривая (для $P = 1.65$ ГПа) и расчетные положения дифракционных пиков. б). Гексагональная кристаллическая структура соединений $R_2Fe_{17-x}M_x$.

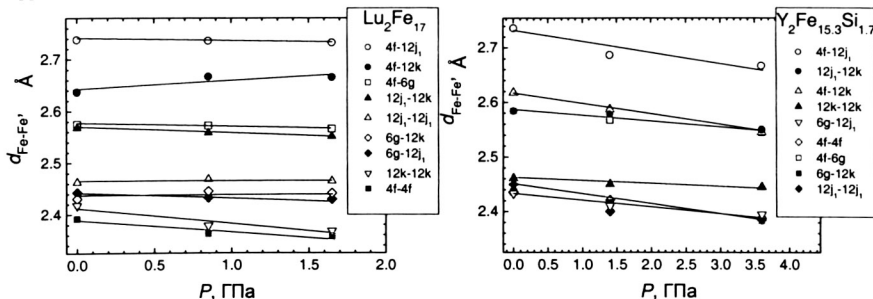


Рис. 14. Зависимости ближайших межатомных расстояний Fe-Fe от давления в Lu_2Fe_{17} и $Y_2Fe_{15.3}Si_{1.7}$ и их линейная интерполяция. Экспериментальная погрешность не превышает размеров точек.

Полученные из анализа дифракционных данных зависимости ближайших межатомных расстояний между атомами Fe в Lu_2Fe_{17} и $Y_2Fe_{15.3}Si_{1.7}$ показаны на рис. 14. Их различное барическое поведение по видимому связано с наличием анизотропии сжатия кристаллической решетки в Lu_2Fe_{17} , которая отсутствует в $Y_2Fe_{15.3}Si_{1.7}$.

В модели локализованных магнитных моментов [9] в приближении среднего поля температура перехода в ферро- (антиферро-)магнитное состояние

$$T_C(T_N) = \frac{2S_{Fe}(S_{Fe}+1)}{3} ZJ, \quad (3)$$

где $S_{Fe} = 1$ - спин атомов Fe, $ZJ = \sum_{i,j} n_i z_{ij} J_{ij} / \sum_i n_i$, n_i - числа заполнения

кристаллографических позиций атомами типа i , z_{ij} - число ближайших соседей типа j вокруг каждого атома типа i , J_{ij} - константа обменного взаимодействия между атомами типа i и j .

Полученные зависимости ближайших межатомных расстояний Fe-Fe от давления (рис. 14) и эмпирическая зависимость константы обменного взаимодействия от межатомного расстояния $J(d_{Fe-Fe})$ [9] позволяют рассчитать температуру перехода в основное магнитное состояние используя выражение (3). Для Lu_2Fe_{17} при нормальном давлении рассчитанное значение $T_C = 195$ К сравнимо с экспериментальной величиной $T_C = 165$ К [7]. При высоком давлении $P = 0.85$ ГПа величина ZJ становится отрицательной, что свидетельствует о

преобладающем вкладе АФМ обменных взаимодействий при высоких давлениях и соответствует основному АФМ состоянию с рассчитанной температурой перехода $T_N = 142$ К, что качественно согласуется с экспериментальными данными. Однако экспериментальное значение $T_N \sim 270$ К существенно больше, чем расчетное $T_N = 142$ К. Для $Y_2Fe_{15.3}Si_{1.7}$ при нормальном давлении результаты вычислений дают $T_C = 302$ К, что существенно меньше экспериментальной величины 438 К [8]. Рассчитанное значение $T_C = 378$ К для Y_2Fe_{17} при нормальном давлении сопоставимо с экспериментальным значением 309 К и больше соответствующей величины для $Y_2Fe_{15.3}Si_{1.7}$. Следовательно, величина T_C в соединениях $Y_2Fe_{17-x}Si_x$ и ее возрастание при химическом замещении не могут быть объяснены с учетом вариации только структурных параметров в модели конкурирующих взаимодействий.

В модели спиновых флуктуаций [10] температура Кюри

$$T_C \propto M_0^2/\chi_0, \quad (4)$$

где M_0 – магнитный момент атомов Fe при $T = 0$, $\chi_0^{-1} = [1/N_{\uparrow}(E_F) + 1/N_{\downarrow}(E_F) - 2I]/4\mu_B^2$, $N_{\uparrow}(E_F)$ и $N_{\downarrow}(E_F)$ – плотности электронных состояний (ПЭС) вблизи уровня Ферми с проекциями спина $+1/2$ и $-1/2$, I – параметр Стонера. Экспериментальные и теоретические исследования электронной структуры соединений $R_2Fe_{17-x}M_x$ ($R = Y, Sm, Nd$; $M = Si, Al, Ga$) показали, что химическое замещение вызывает уменьшение значений ПЭС вблизи уровня Ферми [36], и это объясняет увеличение температуры Кюри в рамках данной модели.

Параметр Стонера I слабо зависит от давления, поэтому наблюдаемое уменьшение температуры Кюри под давлением в Lu_2Fe_{17} и $Y_2Fe_{15.3}Si_{1.7}$ может быть обусловлено изменением величины магнитного момента M_0 и ПЭС $N_{\uparrow}(E_F)$, $N_{\downarrow}(E_F)$. Рассчитанный вклад в изменение температуры Кюри за счет экспериментально наблюдаемого в исследовании магнитных свойств [8] уменьшения магнитного момента атомов Fe, проявляющегося в уменьшении намагниченности насыщения на атом Fe при $T = 10$ К, составляет $(dT_C/dP)_M = -36$ К/ГПа для Lu_2Fe_{17} , что значительно меньше экспериментальной величины $dT_C/dP = -425$ К/ГПа при $P > 0.1$ ГПа и $(dT_C/dP)_M = -48$ К/ГПа для Y_2Fe_{17} , что сравнимо с экспериментальной величиной $dT_C/dP = -67$ К/ГПа. Согласно ab-initio расчетам [28] электронной структуры соединения Y_2Fe_{17} , уровень Ферми расположен на подъеме большого пика в ПЭС N_{\uparrow} . В результате индуцированного давлением уширения зоны носителей заряда $W \sim V^{5/3}$ (V – объем элементарной ячейки) следует ожидать увеличения значения $N_{\uparrow}(E_F)$ из-за смещения положения уровня Ферми относительно пика в ПЭС и дальнейшего уменьшения T_C .

Пятая глава посвящена исследованию структурных аспектов ориентационных фазовых переходов, колебательных спектров, реориентационной динамики аммония в галогенидах аммония при высоких давлениях, а также геометрии ориентационного беспорядка в разупорядоченных фазах. **Структурные превращения** в галогенидах аммония при воздействии высоких давлений изучены существенно слабее, чем при изменении температуры и нормальном давлении. В экспериментах по нейтронной дифракции использовались изоструктурные протонированным NH_4X ($X = F, Cl, Br, I$) дейтерированные соединения ND_4X , что обусловлено лучшими фоновыми характеристиками при когерентном рассеянии нейтронов на ядрах дейтерия по сравнению с протонами.

В дифракционных спектрах ND_4Br (рис. 15) и ND_4Cl (имеющих аналогичный вид) с повышением давления при $P \approx 2.8$ ГПа и $P \sim 0.6$ ГПа наблюдался ориентационный фазовый переход из кубической неупорядоченной фазы II со структурой типа CsCl в фазу IV с “ферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония (рис. 16 а), о чем наиболее ярко свидетельствовало изменение интенсивностей пиков (111), (221)/(300) на дифрактограммах. В ND_4I при повышении давления по изменению характера дифрактограммы наблюдался фазовый переход из кубической неупорядоченной фазы I со структурой типа NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) в кубической неупорядоченную фазу II со структурой типа CsCl. Давление перехода I-II имеет величину $P \sim 0.05$ ГПа [11]. При дальнейшем увеличении давления ND_4I оставался в фазе II вплоть до $P = 5$ ГПа.

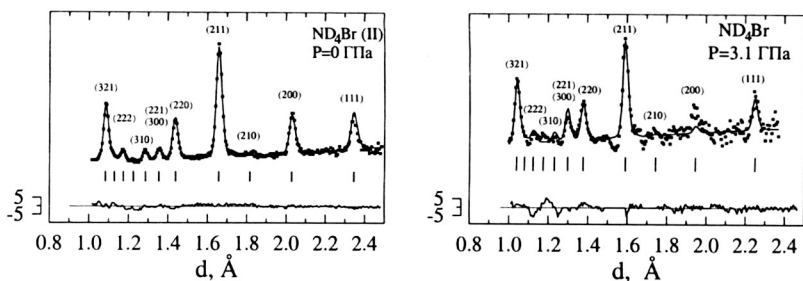


Рис. 15. Участки дифракционных спектров ND_4Br , измеренные на спектрометре ДН-12 при давлениях 0 и 3.1 ГПа, обработанные по методу Ритвелда. Показаны экспериментальные точки, вычисленные профили (сплошная линия) и разностные кривые (внизу), отнормированные на стандартное отклонение.

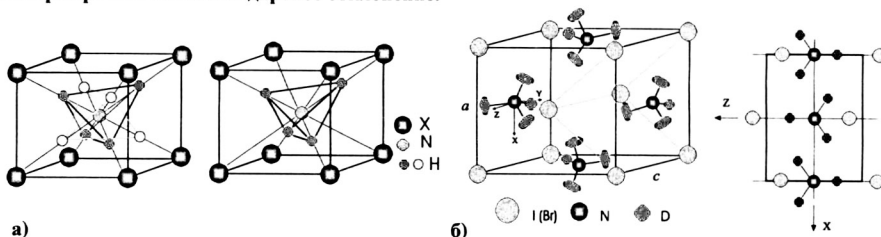


Рис. 16. а. Разупорядоченная кубическая фаза II аммония (слева) и кубическая фаза IV с “ферромагнитным” упорядочением ионов аммония (справа) в галогенидах аммония. б). Тетрагональная структура фазы высокого давления V с “антиферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония.

Фазовая диаграмма NH_4F (ND_4F) существенно отличается от других галогенидов аммония. В этом соединении реализуется только одна фаза со структурой типа CsCl (фаза III) при давлениях выше 1.15 ГПа, а в области меньших давлений существуют гексагональная и ромбоэдрическая фазы I и II.

Полученные на основе анализа дифракционных данных зависимости позиционного параметра дейтерия u от давления в кубических фазах галогенидов аммония со структурой типа CsCl показаны на рис. 17. При увеличении давления в фазах II и IV галогенидов аммония (а также фазе III ND_4F) происходит уменьшение параметра решетки и рост позиционного параметра дейтерия. Как видно из рис. 17, ориентационный фазовый переход II-IV в ND_4Br (давление перехода $P \sim 2.8$ ГПа) и ND_4Cl (давление перехода $P \sim 0.6$ ГПа) происходит при одинаковом характерном значении $u_{cr} = 0.153(2)$. В случае ND_4I позиционный параметр не достигает этого характерного значения в исследуемом интервале давлений, а для ND_4F позиционный параметр изначально превышает u_{cr} . Это делает понятным отсутствие перехода II-IV для ND_4I в исследуемом интервале давлений ($u < u_{cr}$) и наличие у ND_4F только упорядоченной фазы со структурой типа CsCl ($u > u_{cr}$).

Качественно такое поведение можно объяснить, предполагая изменение потенциального рельефа при уменьшении объема, как это схематически показано на рис. 17 б. При повышении давления двухъямный потенциал, соответствующий двум положениям атомов водорода в неупорядоченном состоянии фазы II (или двум ориентациям ионов аммония) сначала углубляется, а при достижении характерного значения позиционного параметра u_{cr} искажается, так что выгодным становится только одно положение водорода или одна ориентация.

При сжатии в галогенидах аммония наблюдается уменьшение расстояния между ионами аммония ND_4^+ и галогена X^- , а длина N-D связи в исследуемом диапазоне давлений

может считаться неизменной. Характерное значение $l_{N-D} = 1.02(2) \text{ \AA}$; что согласуется с результатами более ранних исследований [11]. Для ND_4F полученная величина N-D связи несколько меньше, $l_{N-D} = 0.98(2) \text{ \AA}$, что может быть следствием наличия сильных водородных связей.

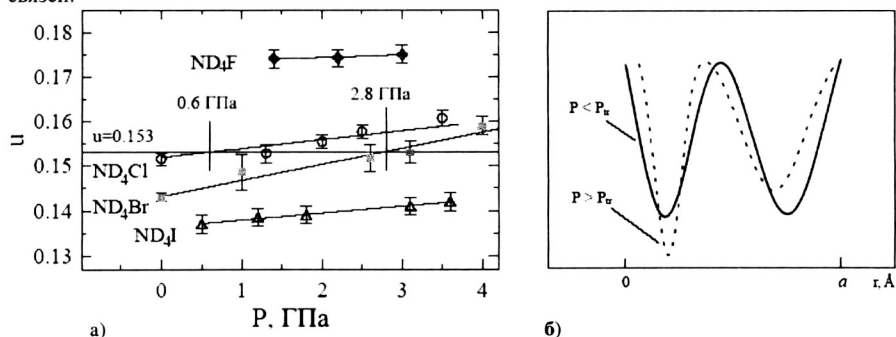


Рис. 17. а). Зависимости позиционного параметра дейтерия от давления в галогенидах аммония и их линейная интерполяция. б). Изменение потенциального рельефа при повышении давления.

Недавно при исследовании рамановских спектров было обнаружено существование новой фазы V галогенидов аммония при высоких давлениях $P > 5.5 \text{ ГПа}$ (NH_4I) – 11 ГПа (NH_4Cl) [12], кристаллическая структура которой оставалась неизвестной. Для определения структуры фазы высокого давления V галогенидов аммония было дополнительно проведено нейтронографическое исследование ND_4I и ND_4Br при давлениях до 9 ГПа .

Дифракционные спектры ND_4I , полученные при высоких давлениях, показаны на рис. 18.

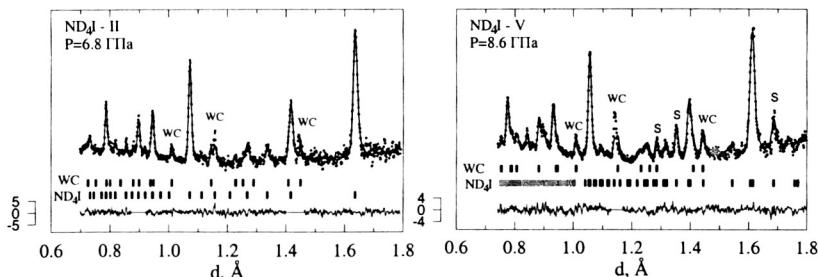


Рис. 18. Участки дифракционных спектров ND_4I , измеренные на дифрактометре POLARIS при давлениях 6.8 ГПа и 8.6 ГПа и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая (внизу), отнормированная на среднеквадратичное отклонение. Сверхструктурные пики, возникающие в результате перехода в фазу V, помечены символом “S”. Посторонние пики от наковален камеры высокого давления помечены буквами “WC”.

В ND_4I переход из кубической неупорядоченной фазы II в фазу высокого давления V наблюдался при $P \approx 8 \text{ ГПа}$, а в ND_4Br переход из кубической упорядоченной фазы IV в фазу V был зафиксирован при $P \approx 8.7 \text{ ГПа}$. При переходе в фазу V в дифракционных спектрах наблюдались дополнительные пики (рис. 18), которые соответствуют вектору сверхструктуры $q = (1/2, 1/2, 0)$, отвечающему образованию тетрагональной сверхрешетки с параметрами $a_1 \approx a\sqrt{2}$, $c_1 \approx a$, где a - параметр решетки исходной кубической структуры типа CsCl . Дифракционные данные фазы V согласуются с тетрагональной структурной моделью, ионы аммония в которой имеют “антиферромагнитный” тип упорядочения (рис. 16 б), пр. гр. $P4/nmm$. Ионы аммония с противоположной ориентацией расположены в виде чередующихся в плоскости (x, y) цепочек, параллельных оси z .

Для исследования колебательных спектров галогенидов аммония методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов использовались протонированные соединения NH_4X , что обусловлено большой величиной некогерентного сечения рассеяния атомов водорода ($\sigma_{\text{inc}} = 80.27$ барн) по сравнению с дейтерием ($\sigma_{\text{inc}} = 2.05$ барн). Спектры обобщенной плотности колебательных состояний $G(E)$ в NH_4Cl и NH_4Br при различных давлениях, полученные на спектрометре ДН-12 (в конфигурации спектрометра неупругого рассеяния обратной геометрии с охлаждаемым бериллиевым фильтром, угол рассеяния $2\theta = 90^\circ$, конечная энергия регистрируемых нейтронов $E_2 = 4.2$ мэВ) с использованием камер давления с сапфировыми наковальнями и "Тороид", соответственно, показаны на рис. 19.

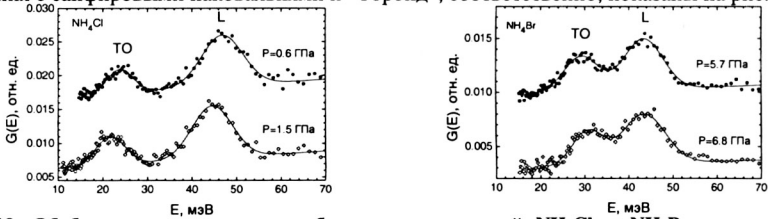


Рис. 19. Обобщенная плотность колебательных состояний NH_4Cl и NH_4Br при различных давлениях. Форма пиков описана гауссианом, фон - линейным полиномом.

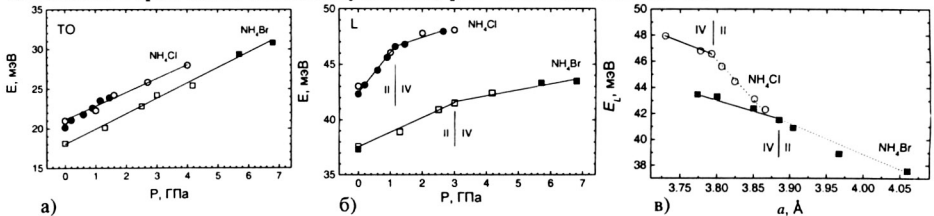


Рис. 20. Зависимости частот TO (а) и L мод (б) от давления в фазах II и IV NH_4Cl и NH_4Br и их линейная интерполяция. Черные символы - данные настоящей работы; белые символы - данные предыдущих исследований. Зависимость частоты либрационной моды от параметра решетки в фазах II и IV NH_4Cl и NH_4Br (в). Сплошная и пунктирная линия - расчет на основе функций, задаваемых формулами (5) для фазы II и (6) для фазы IV.

Вблизи точки фазового перехода из ориентационно неупорядоченной кубической фазы II в упорядоченную фазу IV в NH_4Cl ($P_{tr} \sim 1$ ГПа) и NH_4Br ($P_{tr} \sim 3$ ГПа), происходит изменение наклона зависимости L моды от давления (рис. 20 б). Можно предположить, что это связано с изменением формы межатомного потенциала, ангармонического в неупорядоченной фазе II и близкого к гармоническому в упорядоченной фазе IV. Рассматривая для простоты малые одномерные колебания атомов Н вблизи минимума ангармонического потенциала $U(x) = m\omega^2 x^2/2 + \alpha x^3 + \beta x^4$, получаем следующие выражения для частоты либрационной моды

$$\text{для фазы II} \quad E_L = \hbar \omega = \frac{\hbar}{d} \sqrt{\frac{2U_0}{m} - \frac{30}{16m} \left(\frac{\hbar \alpha d^2}{U_0} \right)^2} + \frac{6}{4} \frac{\beta \hbar^2 d^2}{m U_0}, \quad (5)$$

$$\text{для фазы IV} \quad E_L \approx \hbar \sqrt{2U_0 / m d^2}. \quad (6)$$

Здесь m - масса осциллятора, $\omega = \sqrt{2U_0 / m d^2}$, U_0 - высота и $d \sim l_{H-H}$ - ширина потенциальной ямы, α и β - постоянные, определяющие степень искажения потенциала в фазе II по сравнению с гармоническим. Значения U_0 и d можно оценить из известных значений E_L и энергий активации для реориентаций ионов аммония при нормальном давлении, а зависимость U_0 от параметра решетки (или давления) в простейшем приближении можно эмпирически описать степенной функцией $U_0(a) = M/a^C$. Из интерполяции экспериментальных

зависимостей $E_L(a)$ функцией (5) (рис. 20 в), получаем: $\alpha = 6.61 \times 10^{-20} \text{ Дж/Å}^3$, $\beta = 18.58 \times 10^{-20} \text{ Дж/Å}^4$ для NH_4Cl ; $\alpha = 2.60 \times 10^{-20} \text{ Дж/Å}^3$, $\beta = 4.05 \times 10^{-20} \text{ Дж/Å}^4$ для NH_4Br .

Под давлением в NH_4I наблюдается увеличение частот TO и L мод (рис. 21), при этом их барические коэффициенты при $P \sim 6 \text{ ГПа}$ меняются таким образом, что разница частот уменьшается при $P < 6 \text{ ГПа}$, достигает минимума $\Delta \approx 9.6 \text{ мэВ}$ при $P \sim 6 \text{ ГПа}$ и затем начинает увеличиваться. Давление, при котором проявляется взаимодействие L и TO мод имеет значение, близкое к величине, при которой наблюдались изменения в рамановских спектрах NH_4I , $P \sim 5.5 \text{ ГПа}$ [12]. Возможно, что аналогичные изменения в других галогенидах аммония также связаны с эффектами взаимодействия мод и могут предшествовать переходу в фазу V при несколько больших давлениях $P \sim 8 \text{ ГПа}$.

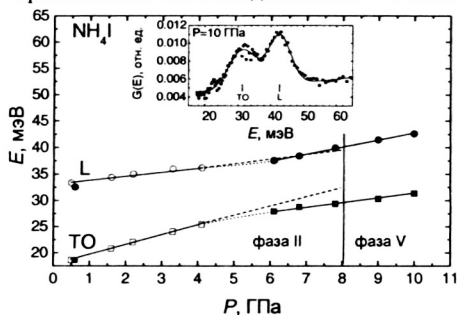


Рис. 21. Барические зависимости L и TO мод в NH_4I от давления. На вставке показана обобщенная плотность колебательных состояний при $P = 10 \text{ ГПа}$.

Спектры обобщенной плотности колебательных состояний $G(E)$ в NH_4F и их изменение при высоких давлениях качественно подобны другим галогенидам аммония.

Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 , измеренные для NH_4Br и NH_4I при давлениях 200 и 800 МПа, показаны на рис. 22.

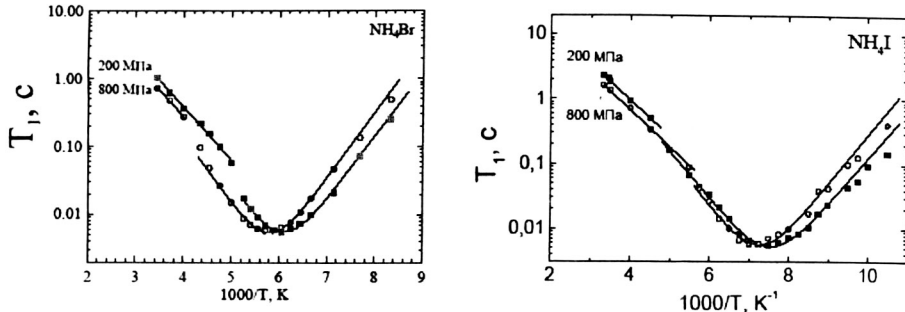


Рис. 22. Температурные зависимости времени спин - решеточной релаксации T_1 в NH_4Br (слева) и NH_4I (справа), измеренные при давлениях 200 и 800 МПа.

Они имеют характерный минимум, значение которого почти не зависит от давления. В NH_4Br при давлениях $P > 180 \text{ МПа}$ и в NH_4I при давлениях $P > 450 \text{ МПа}$ с понижением температуры происходит переход из ориентационно неупорядоченной кубической фазы II со структурой типа CsCl в фазу IV, имеющую структуру типа CsCl и “ферромагнитный” тип упорядочения ионов аммония. Кроме того, в NH_4Br при давлениях $0 < P < 180 \text{ МПа}$ и в NH_4I при давлениях $50 < P < 450 \text{ МПа}$ с понижением температуры происходит переход из фазы II в тетрагональную фазу III с “антиферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония. В точках перехода на кривых T_1 наблюдались характерные изломы (рис. 22). Для описания экспериментальных данных использовалась формула Бломбергера-Парсела-Паунда:

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \gamma^2 \Delta M_2 \left[\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right], \quad (7)$$

где γ - гиромагнитное отношение для протона, ω - угловая резонансная частота ($2\pi \cdot 25 \cdot 10^6$ рад/с), ΔM_2 - изменение второго момента линии ЯМР на ядрах ^1H . Время корреляции определяется уравнением Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$, где E_a - энергия активации реориентационного процесса.

В фазах II и IV NH_4Br время корреляции ионов аммония возрастает с ростом давления. Экстраполяция зависимости $\tau(P)$ к $P=0$ дает значение $\tau = 8.55 \cdot 10^{-12}$ с при $T = 290$ К. Энергия активации E_a ионов аммония в фазах II и IV линейно возрастает с ростом давления. Значения E_a для фазы IV с "ферромагнитным" типом упорядочения ионов аммония, $E_a^{\text{IV}} \sim 18$ кДж/моль, превышают соответствующие значения для неупорядоченной фазы II на величину $\Delta_{\text{II-IV}} \sim 3$ кДж/моль. В случае NH_4I , в кубических фазах II и IV время корреляции также возрастает с ростом давления. Экстраполяция зависимости $\tau(P)$ к $P=0$ дает значение $\tau = 4.9 \cdot 10^{-12}$ с для фазы II при $T = 290$ К. В тетрагональной фазе III время корреляции слабо зависит от давления, $\tau = 9.6 \cdot 10^{-10}$ с при $T = 150$ К. Энергии активации в упорядоченных фазах III и IV NH_4I , $E_a^{\text{III}} \sim 13$ кДж/моль и $E_a^{\text{IV}} \sim 14$ кДж/моль, превышают соответствующее значение для неупорядоченной фазы II, $E_a^{\text{II}} \sim 11$ кДж/моль.

Для изучения **геометрических особенностей ориентационного беспорядка** ионов аммония в разупорядоченных фазах I и II галогенидов аммония применялись обратный метод Монте Карло и метод максимальной энтропии. В качестве объекта для изучения геометрических особенностей ориентационного беспорядка в фазе II галогенидов аммония (рис. 16 а) с помощью обратного методом Монте Карло (ОМК) был выбран ND_4Cl , который существует в этой фазе при комнатной температуре. Для расчетов в исходной конфигурации в форме куба, содержащего $12 \times 12 \times 12 = 1728$ элементарных ячеек (10368 атомов), ионы аммония в которой случайным образом распределены между двумя возможными эквивалентными позициями в соотношении 50 % : 50 %. В соответствии с тетраэдрической формой иона ND_4^+ , координационное число для атомов дейтерия вокруг атомов азота было зафиксировано равным 4.

Полученное пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке ND_4Cl , усредненное по всем индивидуальным ячейкам конфигурации, показано на рис. 23 в виде поверхностей постоянной плотности. Это распределение имеет форму куба. Вершины куба соответствуют положениям атомов D в усредненной кристаллической структуре. Распределение плотности атомов D вокруг вершин куба соответствует либрационным колебаниям ионов ND_4^+ . Распределение плотности атомов D вдоль ребер куба, соединяющих его вершины, соответствует реориентациям ионов аммония вокруг осей 2-го порядка путем скачкообразных поворотов на 90° .

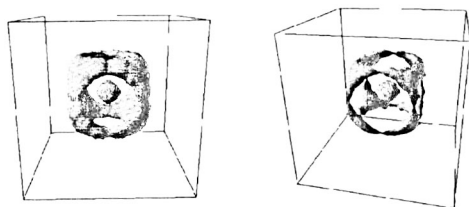


Рис. 23. Усредненное по конфигурации пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке ND_4Cl в виде поверхностей постоянной плотности, для значений 1/8 (слева) и 2/8 (справа) от максимального уровня плотности.

галогенидов аммония со структурой типа NaCl представляет собой более сложный случай и существуют три возможных модели ее структуры – с ориентацией осей 3-го порядка ионов аммония вдоль осей 4-го порядка кристалла (а), ориентацией осей 2-го порядка ионов аммония вдоль осей 2-го порядка кристалла (б) и ориентацией осей 3-го порядка ионов аммония вдоль осей 3-го порядка кристалла (в) [11].

В качестве объекта для изучения геометрических особенностей ориентационного беспорядка в фазе I галогенидов аммония методом ОМК был выбран ND_4I . С учетом анализа усредненной кристаллической структуры по методу Ритвельда на основе нейтронного дифракционного спектра, измеренного на спектрометре ДН-12 при нормальных условиях, и

результатов структурного исследования близкой по составу смешанной системы $(\text{NH}_4\text{I})_{0.73}(\text{KI})_{0.27}$ окончательно была выбрана модель (в). В этой модели существует 8 возможных эквивалентных позиций (ориентаций) ионов аммония (для которых одна из N-D связей ориентирована вдоль направлений $\langle 111 \rangle$). Общее число ионов аммония было поделено на восемь равных групп, отвечающих каждому возможному типу ориентации и случайным образом распределено по конфигурации.

Полученное пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке ND_4I , усредненное по всем индивидуальным ячейкам конфигурации, показано на рис. 24 в виде поверхностей постоянной плотности, для двух уровней плотности. Оно имеет форму октаэдра, что соответствует симметрии окружения атома N в элементарной ячейке. Распределения плотности атомов дейтерия сферической формы вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ и квадратичной формы вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, связанные между собой, соответствуют скачкообразным реориентациям ионов аммония на 39° между ближайшими позициями атомов D. Реориентации ионов аммония путем скачков на 90° между восемью эквивалентными ориентациями не согласуются с полученным результатом.

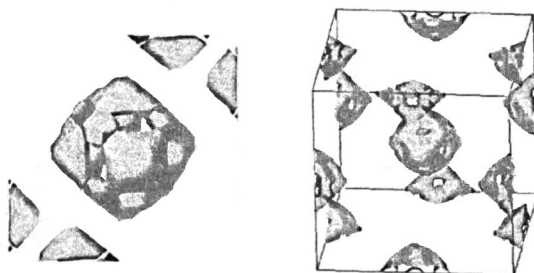


Рис. 24. Усредненное по конфигурации пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке ND_4I в виде поверхностей постоянной плотности, для значений $1/3$ (слева, показана только центральная часть элементарной ячейки) и $1/4$ (справа) от максимального уровня плотности.

Для исключения возможной корреляции результатов, полученных с помощью метода ОМК, от выбора конфигурации для моделирования и подтверждения их достоверности, было проведено моделирование распределения рассеивающей плотности методом максимальной энтропии на основе экспериментальных значений структурных факторов для 11 дифракционных пиков, полученных из анализа дифракционных данных по методу Ритвелда. Результаты, полученные методами МЕ и ОМК, оказались в хорошем согласии.

В шестой главе представлены результаты исследования структурных фазовых переходов в псевдобинарных халькогенидах ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$ и разработана феноменологическая модель для их описания. Участки дифракционных спектров $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, измеренных при различных давлениях, показаны на рис. 25.

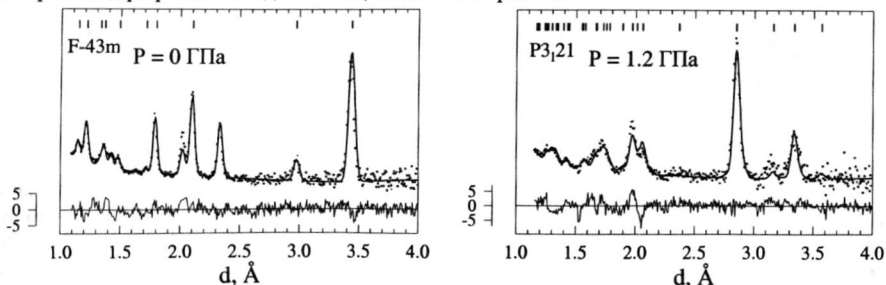


Рис. 25. Фрагменты дифракционных спектров $\text{HgSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, измеренных при давлениях $P = 0$ и 1.2 ГПа. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая, отнормированная на среднеквадратичное отклонение в точке.

При $P = 0$ спектр соответствует кубической структуре сфалерита симметрии $F\bar{4}3m$. При $P = 1.2$ ГПа наблюдалось значительное изменение характера дифракционных спектров.

Анализ дифракционных данных по методу Ритвельда показал, что они соответствуют фазовому переходу в тригональную структуру киновари симметрии $P3_121$ (рис. 25). С повышением давления наблюдалось уменьшение параметров решетки a и c с коэффициентами линейной сжимаемости $k_a \approx k_c = 0.0056 \text{ ГПа}^{-1}$, при этом их отношение c/a оставалось почти постоянным, что указывает на малую анизотропию сжимаемости. В $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ фазовый переход сфалерит-киноварь наблюдался при давлении $P = 1.6 \text{ ГПа}$.

При фазовом переходе сфалерит-киноварь происходит изменение геометрии первой координационной сферы атомов Hg и X. В фазе сфалерита она имеет форму тетраэдра, а в фазе киновари – искаженного октаэдра. Фазу киновари часто рассматривают как искаженный аналог структуры типа NaCl которую можно описать пространственной группой $P3_121$ с параметрами $u = v = 2/3$.

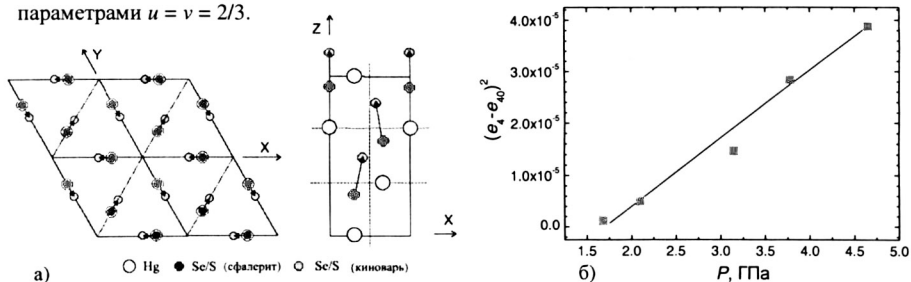


Рис. 26. а. Взаимосвязь между структурами сфалерита (тригональная ячейка) и киновари. Показаны проекции на плоскости XY (слева) и XZ (справа). Стрелками обозначены смещения атомов при фазовом переходе. б. Зависимость квадрата спонтанного напряжения $(e_4, e_{40})^2$ от давления в $\text{HgSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ и ее интерполяция на основе выражения (10). Экспериментальная погрешность не превосходит размеров символов.

Для построения феноменологической модели перехода рассматривалась кубическая структура сфалерита в эквивалентной примитивной тригональной ячейке пространственной группы $P3_1$. При фазовом переходе сфалерит киноварь происходит смещение атомов X из первоначальных положений 3(a) пр. гр. $P3_1$ вдоль оси z на расстояние $1/4c$ и вдоль направлений x, y на расстояние $\varepsilon \sim 0.1a$ к положениям 3(a) пр. гр. $P3_121$. Положения атомов Hg почти не изменяются при этом переходе (рис. 26). На основании характера смещения атомов, можно выделить три основных стадии перехода сфалерит-киноварь: искажение кристаллической решетки и соответствующие смещения атомов, приводящие к понижению симметрии с $F\bar{4}3m$ до $R3m$ (1); смещения атомов вдоль оси z , приводящие к понижению симметрии до $R3$, кристаллическая ячейка такой симметрии с одной молекулой на ячейку ($Z = 1$) эквивалентна ячейке симметрии $P3_1$ с тремя молекулами на ячейку ($Z = 3$) (2); повышение симметрии с $P3_1$ до $P3_121$ (3). Для изменения симметрии кристаллической решетки типа $F\bar{4}3m \rightarrow R3m$ при разложении свободной энергии надо учитывать кубический член:

$$F = \frac{\beta_0(P - P_c)}{2} Q^2 + \frac{\gamma}{3} Q^3 + \frac{\delta}{4} Q^4. \quad (8)$$

Симметрия параметра порядка Q должна совпадать с симметрией спонтанного напряжения, возникающего при фазовом переходе сфалерит-киноварь. Из анализа смещений атомов $X = \text{Se/Te/S}$ следует, что возможным параметром порядка является спонтанное напряжение $e_4 = e_5 = e_6$ ($e_{yz} = e_{xz} = e_{xy}$). В положении равновесия $\partial F / \partial Q = 0$ и из выражения (8) получаем, что зависимость спонтанного напряжения от давления имеет вид:

$$e_4 = \frac{-\gamma}{2\delta} \left(1 + \sqrt{1 - 4\beta_0(P - P_c)\delta/\gamma^2} \right). \quad (9)$$

Спонтанное напряжение e_4 можно определить из искажения угла α ромбоэдрической примитивной ячейки, соответствующей структуре киновари, по сравнению с идеальной величиной 60° , отвечающей кубической структуре сфалерита.

Фазовый переход сфалерит-киноварь является переходом первого рода. В точке

перехода происходит скачок ϵ_4 на величину ϵ_{40} , а затем ϵ_4 увеличивается под давлением. Экспериментальная зависимость квадрата относительного изменения спонтанного напряжения $(\epsilon_4 - \epsilon_{40})$ в $\text{HgSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ от давления (рис. 26 б) согласуется с выражением (9). Значение $\epsilon_{40} = 0.025$ было получено из экстраполяции параметров решетки фазы киновари к давлению перехода $P_c = 0.97$ ГПа. В случае фазовых переходов, в которых в качестве параметра порядка выступает спонтанное напряжение ϵ_4 , в области перехода ожидается смягчение упругой постоянной C_{44} . Такой эффект действительно наблюдался в исследовании упругих постоянных HgTe и HgSe под давлением.

В **Заключении** изложены основные результаты и выводы и приведен список основных публикаций по теме диссертации. Систематическое исследование кристаллической и магнитной структуры сложных оксидов марганца, интерметаллидов марганца и железа, кристаллической структуры и динамики галогенидов аммония и халькогенидов ртути позволило обнаружить ряд новых магнитных, ориентационных и структурных фазовых переходов при высоких давлениях. Установлены структурные аспекты формирования состояний с различным типом магнитного и ориентационного упорядочения, взаимосвязи между структурным строением и особенностями электронной структуры, имеющие обобщенный характер для классов исследуемых соединений.

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. При воздействии высоких давлений в сложных перовскитоподобных оксидах марганца $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Na}$) обнаружены фазовые переходы из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние, а также переходы между антиферромагнитными состояниями различного типа, особенности симметрии которых зависят от концентрации R , A элементов x . Важным фактором, определяющим характер изменения магнитного состояния при высоких давлениях, является анизотропия искажений кислородных октаэдров MnO_6 , вариация которой приводит к существенному изменению характера поляризации ϵ_g орбиталей и баланса конкурирующих магнитных взаимодействий вдоль различных кристаллографических направлений.
2. Для гексагональных фрустрированных манганитов RMnO_3 построена обобщенная магнитная фазовая диаграмма, связывающая тип упорядоченного АФМ состояния и степень спиновых флуктуаций с параметром структурного искажения треугольной решетки, сформированной ионами Mn и O . Диаграмма позволяет описывать влияние внешнего давления и химического замещения на магнитные свойства этих соединений.
3. Влияние высокого давления вызывает магнитный фазовый переход ферромагнетик-антиферромагнетик в арсениде марганца MnAs , а в антимониде марганца Mn_2Sb остается стабильным ферромагнитное состояние. Такое поведение обусловлено различным характером изменения обменных взаимодействий Mn-Mn между следующими за ближайшими соседями по сравнению со взаимодействиями между ближайшими соседями и согласуется с обменно-инверсионной моделью Киттеля.
4. Вариация структурных параметров при воздействии высоких давлений вызывает подавление ферромагнитного состояния и резкое уменьшение температуры Кюри, а их изменение за счет химического замещения приводит к стабилизации ферромагнитного состояния и увеличению температуры Кюри в интерметаллических соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Si}_x$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}$). Такое качественно различное поведение магнитных свойств обусловлено изменением электронной структуры и согласуется с теорией спиновых флуктуаций.
5. В галогенидах аммония NH_4X (ND_4X , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) воздействие высоких давлений вызывает переходы из неупорядоченных фаз с различной геометрией ориентационного беспорядка в фазы с двумя характерными типами ориентационного упорядочения ионов аммония, “ферромагнитного” и антиферромагнитного” при определенном значении позиционного параметра дейтерия $u_{\text{cr}} \sim 0.15$. Ориентационное упорядочение приводит к увеличению вращательного потенциального барьера для ионов аммония и изменению

характера барического поведения либрационной и поперечной оптической мод вблизи точек фазового перехода.

6. При воздействии высоких давлений в халькогенидах ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{HgTe}_{1-x}\text{S}_x$ происходит фазовый переход из кубической структуры сфалерита в тригональную структуру кинновари, сопровождающийся электронным переходом полуметалл (бесщелевой полупроводник) - полупроводник с широкой запрещенной зоной. Согласно построенной феноменологической модели, параметром порядка данного перехода типа смещения является спонтанное напряжение ϵ_4 .
7. Развита методика проведения экспериментов для одновременного исследования кристаллической и магнитной структуры кристаллов методом нейтронной дифракции, а также колебательных спектров водородосодержащих кристаллов методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов на импульсных нейтронных источниках в диапазоне высоких давлений до 10 ГПа.

Список основных публикаций по теме диссертационной работы

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК

1. Балагуров А.М., Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Глазков В.П., Соменков В.А. Нейтронографическое исследование структурных изменений в галогенидах аммония ND_4Cl и ND_4Br при высоких давлениях. // ФТТ. –1998. –Т. 40. –С. 142-146.
2. Глазков В.П., Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. Нейтронографическое исследование структурных изменений в галогенидах аммония ND_4I и ND_4F при высоких давлениях. // Кристаллография. –1999. –Т. 44. –С. 55-60.
3. Aksenov V.L., Balagurov A.M., Glazkov V.P., Kozlenko D.P., Naumov I.V., Savenko B.N., Sheptyakov D.V., Somenkov V.A., Bulkin A.P., Kudryashev V.A., Trounov V. A. DN-12 time-of-flight high-pressure neutron spectrometer for investigation of microsamples. // Physica B. –1999. –V. 265. –P. 258-262.
4. Balagurov A.M., Kozlenko D.P., Savenko B.N., Glazkov V.P., Somenkov V.A., Hull S. Neutron diffraction study of structural changes in ammonium halides under high pressure // Physica B. –1999. –V. 265. –P. 92-96.
5. Kozlenko D.P., Lewicki S., Wasicki J., Nawrocki W., Savenko B.N. NMR study of ammonium reorientation motion in NH_4Br at high pressure. // J. Phys.: Condens. Matter. –1999. –V. 11. –P. 7175-7183.
6. Belushkin A.V., Kozlenko D.P., McGreevy R.L., Savenko B.N., Zetterström P. A study of orientational disorder in ND_4Cl by the reverse Monte Carlo method. // Physica B. –1999. –V. 269. –P. 297-303.
7. Аксенов В.Л., Балагуров А.М., Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Шептыakov Д.В., Глазков В.П., Наумов И.В., Соменков В.А. Нейтронные исследования структуры и динамики конденсированных сред при высоком давлении на импульсном реакторе ИБР-2. // Известия Тульского государственного университета. –1999. –№ 2. –С. 17 - 25.
8. Глазков В.П., Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Соменков В.А. Колебательные спектры галогенидов аммония NH_4I и NH_4F при высоких давлениях. // ЖЭТФ. –2000. –Т. 117. –С. 362-367.
9. Kozlenko D.P., Savenko B.N., Glazkov V.P., Somenkov V.A., Hull S. Structure and Dynamics of Ammonium Halides Under High Pressure. // Physica B. –2000. –V. 276-278. –P. 226-227.
10. Глазков В.П., Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Соменков В.А., Телепнев А.С. Наблюдение гибридизации либронных и фононных мод в NH_4I методом нейтронной спектроскопии при давлениях до 10 ГПа. // Письма в ЖЭТФ. –2001. –Т. 74. –С. 455-457.
11. Kozlenko D.P., Belushkin A.V., Knorr K., McGreevy R.L., Savenko B.N., Zetterström P. A Study of Orientational Disorder in NaCl -type Phase I of ND_4I by Reverse Monte Carlo and Maximum Entropy Methods. // Physica B. –2001. –V. 299. –P. 46-55.
12. Воронин В.И., Щенников В.В., Бергер И.Ф., Глазков В.П., Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Тихомиров С.В. Нейтронографическое исследование структурного перехода в тройных системах халькогенидов ртути $\text{HgSe}_{1-x}\text{S}_x$ при высоких давлениях. // ФТТ. –2001. –Т. 43. –С. 2076-2080.

13. Глазков В.П., Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Соменков В.А., Сырых Г.Ф., Телепнев А.С. Исследование колебательных спектров NH_4Cl и NH_4Br при высоких давлениях. // ЖЭТФ. –2002. –Т. 121. –С. 1321-1327.
14. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Sadykov R.A., Savenko B.N., Voronin V.I. Structural Study of Pressure-Induced Magnetic Phase Transitions in Manganites. // Acta Cryst. A. –2002. –V. 58 (Suppl.). –P. C174.
15. Козленко Д.П., Щенников В.В., Воронин В.И., Глазков В.П., Савенко Б.Н. Нейтронографическое исследование структурного фазового перехода в тройном соединении $\text{HgTe}_{0.85}\text{S}_{0.15}$ под давлением. // ФТТ. –2002. –Т. 44. –С. 1553-1556.
16. Рыжковский В.М., Глазков В.П., Гончаров В.С., Козленко Д.П., Савенко Б.Н. Нейтронографическое исследование магнитной структуры пниктида Mn_2Sb при высоких давлениях. // ФТТ. –2002. –Т. 44. –С. 2178-2182.
17. Глазков В.П., Козленко Д.П., Подурец К.М., Савенко Б.Н., Соменков В.А. Нейтронографическое исследование атомной и магнитной структуры MnAs при высоких давлениях. // Кристаллография. –2003. –Т. 48. –С. 59-62.
18. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Jiráček Z., Savenko B.N. Structural Study of $\text{Pr}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ at High Pressure. // J. Magn. Magn. Mater. –2003. –V. 267. –P. 120-126.
19. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Sadykov R.A., Savenko B.N., Voronin V.I., Medvedeva I.V. Structural Study of Pressure-Induced Magnetic Phase Transitions in Manganites $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. // J. Magn. Magn. Mater. –2003. –V. 258-259. –P. 290-292.
20. Kozlenko D.P., Knorr K., Ehm L., Hull S., Savenko B.N., Shchennikov V.V., Voronin V.I. The Pseudo-Binary Mercury Chalcogenide Alloy $\text{HgSe}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ at a High Pressure: a Mechanism for the Zinc Blend to Cinnabar Reconstructive Phase Transition. // J. Phys.: Condensed Matter. –2003. –V. 15. –P. 2339 – 2349.
21. Воронин В.И., Кучин А.Г., Глазков В.П., Козленко Д.П., Савенко Б.Н. Влияние высокого давления на корреляцию между структурными и магнитными свойствами соединений $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Al}, x=1.7$). // ФТТ. –2004. –Т. 46. –С. 305-310.
22. Козленко Д.П., Воронин В.И., Глазков В.П., Медведева И.В., Савенко Б.Н. Магнитные фазовые переходы в допированных железом манганитах $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ при высоких давлениях. // ФТТ. –2004. –Т. 46. –С. 484-490.
23. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Jiráček Z., Savenko B.N. High Pressure Effects on the Crystal and Magnetic Structure of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Manganites ($x=0.5, 0.56$). // J. Phys.: Condensed Matter. –2004. –V. 16. –P. 2381 – 2394.
24. Kozlenko D.P., Jiráček Z., Goncharenko I.N., Savenko B.N. Suppression of the Charge Ordered State in $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ at High Pressure. // J. Phys.: Condensed Matter. –2004. –V. 16. –P. 5883 – 5895.
25. Kozlenko D.P., Goncharenko I.N., Savenko B.N., Voronin V.I. High Pressure Effects on Crystal and Magnetic Structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. // J. Phys.: Condensed Matter. –2004. –V. 16. –P. 6755–6762.
26. Kozlenko D.P., Savenko B.N. // Interplay between static cooperative Jahn–Teller distortion and magnetic properties of optimally doped manganites. J. Phys.: Condensed Matter. –2004. –V. 16. –P. 9031 – 9036.
27. Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Ли С., Парк Дж.-Г., Глазков В.П., Савенко Б.Н. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры фрустрированного антиферромагнетика YMnO_3 . Письма в ЖЭТФ. –2005. –Т. 82. –С. 212-216.
28. Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Воронин В.И., Савенко Б.Н., Глазков В.П., Киселев Е.А., Проскурнина Н.В. Индуцированный давлением антиферромагнетизм в манганите $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$. // Письма в ЖЭТФ. –2005. –Т. 82. –С. 501-505.
29. Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Ли С., Парк Дж.-Г., Глазков В.П., Савенко Б.Н. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру LuMnO_3 : корреляция между искажением треугольной решетки и симметрией магнитного состояния гексагональных фрустрированных манганитов. // Письма в ЖЭТФ. –2006. –Т. 83. –С. 405-409.
30. Д.П.Козленко, Б.Н.Савенко. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру манганитов. // ЭЧАЯ. –2006. –Т. 37. –Вып. 7. –С. 5-26.
31. Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lee S., Park J.-G., Savenko B.N. Pressure-induced spin fluctuations and spin reorientation in hexagonal manganites. // J. Phys.: Condensed Matter. –2007. –V. 19. –P. 156228-1-9.

32. Козленко Д.П., Овсянников С.В., Щенников В.В., Воронин В.И., Савенко Б.Н. Термоэлектрические свойства манганита $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ при сверхвысоких давлениях до 20 ГПа. Письма в ЖЭТФ. –2007. –Т. 85. –С. 242-246.
33. Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Ли С., Парк Дж.-Г., Глазков В.П., Савенко Б.Н. Гексагональные фрустрированные манганиты RMnO_3 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$) при высоких давлениях. // Кристаллография. –2007. –Т. 52. –С. 441-445.
34. Козленко Д.П., Труханов С.В., Лукин Е.В., Троянчук И.О., Савенко Б.Н., Глазков В.П. Влияние дефицита кислорода и высокого давления на магнитную и кристаллическую структуры манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$. // Письма в ЖЭТФ. –2007. –Т. 85. –С. 123-127.
35. Kozlenko D.P., Dubrovinsky L.S., Goncharenko I.N., Savenko B.N., Voronin V.I., Kiselev E.A., Proskurnina N.V. Pressure-induced monoclinic distortion and charge and orbital ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. // Phys. Rev. B. –2007. –V. 75. –P. 104408-1-6.
36. Kozlenko D.P., Dubrovinsky L.S., Jirak Z., Savenko B.N., Martin C., Vratislav S. Pressure-induced antiferromagnetism and compression anisotropy in $\text{Pr}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$. // Phys. Rev. B. –2007. –V. 76. –P. 094408-1-6.
37. Козленко Д.П., Воронин В.И., Глазков В.П., Савенко Б.Н. Влияние высокого давления и химического замещения на кристаллическую структуру и магнитное состояние $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$ ($\text{R}=\text{Lu}, \text{Y}; x=0, 1.7$). // Письма в ЖЭТФ. –2007. –Т. 86. –С. 675-680.
38. Kozlenko D.P., Dubrovinsky L.S., Savenko B.N., Voronin V.I., Kiselev E.A., Proskurnina N.V. Pressure-induced suppression of Wigner-crystal antiferromagnetic state in $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$. // Phys. Rev. B. –2008. –V. 77. –P. 104444-1-6.

Публикации в рецензируемых научных журналах, не входящих в перечень ВАК

1. Aksenov V.L., Balagurov A.M., Glazkov V.P., Kozlenko D.P., Naumov I.V., Savenko B.N., Sheptyakov D.V., Somenkov V.A., Bulkin A.P., Kudryashev V.A., Trounov V.A. Development of the DN-12 Time of Flight Neutron Spectrometer for Investigation of Microsamples under High External Pressure. // Materials Science Forum. –2000. –V 321-3. –P. 326 – 331.
2. Balagurov A.M., Glazkov V.P., Kozlenko D.P., Savenko B.N., Shilstein S.S., Somenkov V.A. Neutron Diffraction Study of Structural Changes in Ammonium Halides ND_4X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Under High Pressure. // Materials Science Forum. –2000. –V. 321-3. –P. 883 – 888.
3. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Savenko B. N., Somenkov V. A., Hull S. Structural Study of ND_4I at High Pressures and Low Temperatures. // High Press. Res. –2000. –V. 17. –P. 235-249.
4. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Savenko B. N., Somenkov V. A., Hull S. Structural Study of ND_4Br at High Pressure. // High Pressure Research. –2000. –V. 17. –P. 251-260.
5. Wasicki J., Kozlenko D.P., Lewicki S., Goc R., Savenko B.N. Ammonium ions dynamics in NH_4Br at high pressure - measurements and simulations. // High Pressure Research. –2000. –V. 18. –P. 359-364.
6. Kozlenko D.P., Lewicki S., Wasicki J., Kozak A., Nawroci W., Savenko B.N. Ammonium Ion Dynamics in NH_4I at High Pressure. // Mol. Phys. –2001. –V. 99. –P. 427-433.
7. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Hull S., Savenko B.N., Shchennikov V.V., Voronin V.I. Structural Study of Ternary Mercury Chalcogenides at High Pressure. // Appl. Phys. A. –2002. –V. 74 (Suppl). –P. S983-S985.
8. Savenko B.N., Glazkov V.P., Kozlenko D.P., Somenkov V.A., Telepnev A.S. INS Study of vibrational spectra of NH_4I at very high pressures. // Appl. Phys. A. –2002. –V. 74 (Suppl). –P. S1305-S1307.
9. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Medvedeva I.V., Savenko B.N., Voronin V.I. Structural Study of Pressure-Induced Magnetic Phase Transitions in Manganites $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1$). // High Press. Res. –2003. –V. 23. –P. 149-153.
10. Белишкин А.В., Козленко Д.П. Мир ориентационного беспорядка в кристаллах. Природа. –2003. –Вып. 7. –С. 53-61.
11. Kozlenko D.P., Glazkov V.P., Voronin V.I., Savenko B.N. Interplay between Structural and Magnetic Properties of $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$ at High Pressure. // Eur. Phys. J. B. –2004. –V. 41. –P. 445-449.
12. Kozlenko D.P., Savenko B.N., Glazkov V.P., Somenkov V.A. Neutron Scattering Investigations of Structure and Dynamics of Materials Under High Pressure at IBR-2 Pulsed Reactor. // Neutron News. –2005. –V. 16. –№ 3. –P. 13-15.

13. Kozlenko D.P., Trukhanov S.V., Lukin E.V., Troyanchuk I.O., Savenko B.N. Pressure-induced modifications of crystal and magnetic structure of oxygen deficient $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$ manganites. // Eur. Phys. J. B. –2007. –V. 58. –P. 361– 365.

Список цитированной литературы

- [1] Твердые тела при высоких давлениях. / Под. ред. Пола В., Варшауэра Д. –М.: Мир, 1966.–533 С.
- [2] Colossal Magnetoresistance Oxides. / Ed. by Tokura Y. –New York: Gordon & Breach, 2000. –280 P.
- [3] Katsufuji T., Masaki M., Machida A., et al. Crystal structure and magnetic properties of hexagonal RMnO_3 ($R = \text{Y, Lu, and Sc}$) and effect of doping. // Phys. Rev. B. –2002. –V. 66. –P. 134434-1-10.
- [4] Moritomo Y., Kuwahara H., Tomioka Y., and Tokura Y. Pressure effects on charge-ordering transitions in perovskite manganites. // Phys. Rev. B. –1997. –V. 55. –P. 7549-7556.
- [5] Laukhin V., Fontcuberta J., Garcia-Munoz J. L., and Obradors X. Pressure effects on insulator-metal transition in perovskite manganites. // Phys. Rev. B. –1997. –V. 56. –P. R10009-R10012.
- [6] Kittel C. Model of exchange-inversion magnetization. // Phys. Rev. –1960. –V. 120. –P. 335-342.
- [7] Knyazev Yu.V., Kuchin A.G., Kuz'min Yu.I. Optical conductivity and magnetic parameters of the intermetallic compounds $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ ($R = \text{Y, Ce, Lu; M} = \text{Al, Si}$). // J. Alloys Comp. –2001. –V. 327.–P. 34-38.
- [8] Kuchin A.G., Medvedeva I.V., Gaviko V.S., Kazantsev V.A. Magnetovolume properties of $\text{Y}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ alloys ($M = \text{Si or Al}$). // J. Alloys Comp. –1999. –V. 289. –P. 18-23.
- [9] Li Z.W. and Morrish A.H. Negative exchange interactions and Curie temperatures for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$. // Phys Rev. B. –1997. –V. 55. –P. 3670-3676.
- [10] Mohn P., Wohlfarth E.P. The Curie temperature of the ferromagnetic transition metals and their compounds. // J. Phys. F: Metal Phys. –1987. –V. 17. –P. 2421-2430.
- [11] Парсонидж Н., Стейвли Л. / Беспорядок в кристаллах. –М.: Мир, 1982. –Т. 1. –С. 277-299.
- [12] Jeon S.J., Porter R.F., Ruoff A.L. High pressure Raman study of ammonium halides. // J. Raman. Spectroscopy. –1988. –V. 19. –P. 179-182.
- [13] Цидильковский И.М. / Зонная структура полупроводников. –М.: Наука, 1978. –240 С.
- [14] Щенников В.В., Гавалешко Н.П., Фрасунок В.М., Осотов В.И. Фазовый переход под действием гидростатического давления в кристаллах HgSeS . // ФТТ. –1995. –Т. 37. –Вып. 8. –С. 2398-2408.
- [15] Щенников В.В., Карькин А.Е., Гавалешко Н.П., Фрасунок В.М. Влияние давления и анионного замещения на электрические свойства кристаллов HgTeS . // ФТТ. –2000. –Т. 42. –С. 210-217.
- [16] Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Хенниг К. / Нейтроны и твердое тело. –М.: Атомиздат, 1979. –Т.1. Структурная нейтронография. –344 С.
- [17] Озеров Р.П., Изюмов Ю.А. / Магнитная нейтронография. –М.: Наука, 1966. –532 С.
- [18] Глазков В.П. Гончаренко И.Н. Эксперименты по дифракции нейтронов в сапфировых наковальнях при давлениях до 7.5 ГПа. // ФТВД. –1991. –Т. 1. –С. 56-59.
- [19] Kozlenko D.P., Savenko B.N., Glazkov V.P., Somenkov V.A. Neutron Scattering Investigations of Structure and Dynamics of Materials under High Pressure at IBR-2 Pulsed Reactor. // Neutron News. – 2005. –V. 16. –№ 3. –P. 13-15.
- [20] Изюмов Ю.А., Скрыбин Ю.Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов. // УФН. –2001. –Т. 171. –Вып. 2. –С. 121-148.
- [21] Харрисон У. / Электронная структура и свойства твердых тел: Пер. с англ. –М.: Мир, 1983. –Т. 2. –332 С.
- [22] Труханов С.В. Особенности магнитного состояния в системе $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-y}$ ($0 < y < 0.25$). // ЖЭТФ. –2005. –Т. 127. –С. 107-119.
- [23] Fang Z., Solovvey I.V., and Terakura K. Phase Diagram of Tetragonal Manganites. // Phys. Rev. Lett. – 2000. –V. 84. –P. 3169-3172.
- [24] Козленко Д.П., Савенко Б.Н. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуру манганитов. // ЭЧАЯ. –2006. –Т. 37. –Вып. 7. –С. 5-26.
- [25] Pai G.V. Magnetic phases of electron-doped manganites. // Phys. Rev. B. –2001. –V. 63. –P. 064431-1-8.
- [26] Park J., et al. Magnetic ordering and spin-liquid state of YMnO_3 . // Phys. Rev. B. –2003. –V. 68. –P. 104426-1-6.
- [27] Грибанов И.Ф., Завадский Э.А., Сиваченко А.П. Низкотемпературные магнитные превращения в орторомбическом арсениде марганца. // ФНТ. –1979. –Т. 5. С. 1219-1222.
- [28] Woods J.P., et al. Electronic structures and Curie temperatures of iron-based rare-earth permanent-magnet compounds. // Phys. Rev. B. –1995. –V. 51. –P. 1064-1072.

Получено 22 сентября 2008 г.

Отпечатано методом прямого репродуцирования
с оригинала, предоставленного автором.

Подписано в печать 23.09.2008.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 3,54. Тираж 100 экз. Заказ № 56314.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/